This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQ5 0

Sci
1285
52

HARVARD UNIVERSITY

LIBRARY OF THE

CHEMICAL DEPARTMENT

GIFT OF

WOLCOTT GIBBS, LL.D.

RUMFORD PROFESSOR OF THE APPLICATION OF
SCIENCE TO THE USEFUL ARTS

November 2, 1903

TRANSFERRED
TO
HARVARD COLLEGE
LIBRARY

SCIEN ARY

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

68. JAHRGANG (5. FOLGE. 1. JAHRGANG) 1897. II.

JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL I. H. — DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — DR. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — DR. S. PINKUS IN LONDON. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. SCHMITZ-DUMONT IN THARANDT. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. V. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,

COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.

1897.

Sci 1285.52

Nov 2, 1903
Chemical Department
Gift of Prof. Wolcott Gibbs.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
JAN 14 1931

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Ein Bunsenbrenner für Acetylen (Munby) 1. — Ein röhrenförmigelektrischer Ofen (Helbig) 1. — Schnellwage zur Best. d. kleinen Gewichte (v. Seelhorst) 2. — Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen (Jaumann) 2. — Kühler für die Destillation v. Fll. mit niedrigem Siedepunkt (Ewell) 4. — Verbesserung d. Filtrierflaschen (Wahl) 4. — App. zur Reinigung der Gase (Vandevelde) 5. — Spritzflasche (Stuhl) 5. — Gasanalytische App. (Bleier) 161. — App. zur technischen Analyse der Gase (Vignon) 161. 881. — Neuer Kondensationsapp. (Klimont) 161. — App. für Dampfdestillation (Cormack) 162. — Neuer Heifswassertrockenschrank (Gantter) 163. — Verbrennungsschiffchen mit Abteilungen (Murmann) 163. — Verbesserter Bunsenbrenner (Marshall) 163. — App. zum Erwärmen und Schütteln (Fischer) 164. — Gelbes Licht für Polarimeter (Dupont) 321. — Neue Waschflasche (Walter) 321. — Neuer Laboratoriumsapp. (Witzel) 322. — Absorption des Ammoniakgases durch W. (Fiumi) 322. — Densimeter Geifsler (Lefebvre) 402. — Quecksilberluftpumpe ohne Hahn (Henriet) 403. — Laboratoriumsturbine (Tryller) 457. — App. zur Siedepunktbest. (Jones) 457. — Neuer Extraktionsapp. (Diepolder) 458. — Fettextraktionsapp. (Hall) 657. — Waschflasche (Famulari) 657. — Neue Wasserstrahlluftpumpe (Greiner u. Friedrichs) 657. — Pipette zum raschen und genauen Abmessen v. Fll. (Knudsen) 658. — Selbstregulierender Gasentwickelungsapp. (Andrews) 659. — Neues Stativ über den Bunsenbrenner (Steiger) 721. — Dampfdichtbest. bei extremen Hitzegraden (Meyer und v. Recklinghausen) 721. — Neue Vorlage für Wasserdampfdestillation v. Ölen (Junghahn) 722. — Laboratoriumsapp. zum gefahrlosen Eindampfen feuergefährlicher Fll. (v d. Linde) 722. — Bequeme Form der Pipette (de Bruyn) 722. — Formalin-Desinfektionsapp. (Chem. Fab. auf Aktien) 723. — Volumeter (Hodgkinson) 881. — Das Geräusch der durch Luftmischung entleuchteten Gasflamme des Bunsenbrenners (Meidinger) 882. — Neue Bürettenform (Sander) 882. — Verbesserter Perforator (Katz) 1041. — Das Lamansky-Nobel'sche Viscosimeter (Singer) 1041. — Laboratoriumsnoten (Jervis) 1089. — App. z. Darst. v. Gas aus leichten Petroleumölen (Bartolotti) 1089. — Elektrischer Ofen (Schon) 1090. — Viscosimeter (Dupont) 1091. — Neue Apparate (Knorr) 1092. — Extraktionsapp. (Göckel) 1169. — Best. d. Brennwertes v. Gasen (Fischer) 1169.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Gase.

Gashydrate (Villard) 241. — Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten der Gase (Sperber) 322.

Flüssigkeiten (Lösungen).

Ausdehnung d. Gesetzes v. Boyle und van der Waals-Gay-Lussac auf homogene Fll. (Traube) 243. — Kinetik d. Fll. (Traube)

243. — Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Fll. (Traube) 244.

Wärme.

Zustandsgleichungen für d. Tension gesättigter Dämpfe (Bogajevsky) 165.

Elektrizität.

Kupfervoltameter (Foerster) 5. — Elektrolyse v. Gemischen (Schrader) 7. — Anw. d. Elektrolyse auf organ. Chemie (Gourwitsch) 8. — Der innere Widerstand galvanischer Zellen (Haagn) 81. — Einfl. der Zeit auf den Kathodenvorgang bei Elektrolyse v. Kupfersulfatlsg. (Ullmann) 166. — Theorie des Bleisammlers (Foerster) 166. — Ionisierungsvermögen des Lösungsmittel (Whetham) 244. — Leitvermögen u. Gefrierpunkt d. Lsgg. von W. in Ameisens. (Novák) 244. — Messung d. Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption (Drude) 245. — Elektrolytische Zers. wss. Lsgg. (Nernst) 323. — Elektrosynthese (Mixter) 403. — Wärmeleitung u. Ionenbewegung (Bredig) 513. — Chem. Wrkg. elektrischer Schwingungen (de Hemptinne) 513. — Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lsg. (v. Stackelberg) 513. — Beziehungen der Elektrochemie zur organ. Chemie (Elbs) 561. — Photoelektrische Erscheinungen und der photographische Prozeſs (Luggin) 689. — Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen (Abegg) 689. — Laboratoriumsnotizen aus Neuseeland (Skey) 785. — Elektrizität direkt aus Kohle 785. — Kohlengaselement (Borchers) 786. — Elektrochem. Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln (Graetz) 786. — Kapillarelektrische Verss. (Nernst) 786. — Das dielektrische Verh. fl. Mischungen (Philip) 825. — Theorie d. Reststromes (Salomon) 826. — Temperaturkoeffizient d. Potentials d. Kalomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten (Richards) 826. — Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit durch konstante Ströme (Stroud u. Henderson) 929. — Elektrolytische Leitfähigkeit d. Trichloressigs. (Rivals) 1041. — Elektrische Leitfähigkeit einiger Basen mit gemischter Funktion (Carrara u. Rossi) 1042. — Veränderungen der elektromotorischen Kräfte verschiedener Formen d. Clarkelements (Callendar u. Barnes) 1065. — Depolarisationsgeschwindigkeit v. Elektroden (Abegg) 1067.

Licht.

Ursache d. Leuchtens von Kohlenwasserstoffflammen (Irwin) 8. — Hypothese d. Gasglühlichts (Killing) 8. — Radiolyse (Liesegang) 167. — Licht u. Leuchten (Lummer) 929. 993.

Molekularrefraktion gelöster Salze u. Säuren 459. 561. — Molekularrefraktion u. -dispersion äuſserst verdünnter Salzlsgg. (Dijken) 883. — Refraktionsindex des Fluors (Swarts) 1042.

Absorptionsspektrum einiger organ. Körper u. dessen Beziehungen zur molekularen Struktur (Spring) 8. — Lumineszenz (Drossbach) 324. — Einw. d. Druckes auf d. Spektrum eines Elementes (Ames u. Humphreys) 324. — Spektrum von Verbb. (de Gramont) 787. — Dissociationsspektren geschm. Salze (de Gramont) 788. — Durchlässigkeit v. Elementen v. niedrigen Atomgewichten für Röntgenstrahlen (Gladstone u. Hibbert) 1044.

Verh. fester Legierungen zu X-Strahlen (Heycock u. Neville) 9.

Molekulardrehungen optisch aktiver Salze (Crompton) 88. 561. — Zusammenhang zwischen Volumänderung und d. spez. Drehungsvermögen aktiver Lsgg. (Pribram u. Glücksmann) 618. 993. — Rotationsvermögen aktiv isomerer Körper (Guye u. Guerchgorine) 690.

Chem. Wrkg. d. Lichtes (Gibson) 249.

Allgemeine Chemie.

Geschwindigkeit d. Harnstoffbildg. im wss. Alkohol (Walker u. Kay) 9. — Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration d. Wasserstoffionen (Palmaer) 10. — Teilungskoeffizienten und abnorme Diffusion (Tammann) 10. — Relative Wirksamkeit der Antiseptica (Kahlenberg) 10. — Lsg. u. Pseudolsg. (Picton und Linder) 10. — Das chem. Gleichgew. (Nernst) 11. — Gleichgewichte bei Systemen v. drei Komponenten (Schreinemakers) 11. — Lösungsgleichgew. zwischen Amalgamen u. Elektrolyten (Ogg) 11. — Einfl. d. W. auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper in Alkohol u. Äther (Boedtker) 11. — Zusammenhang zwischen d. Gesetzen v. Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. (Bakker) 12. — Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik (Duhem) 12. 249. 515. — Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgew. (Bucherer) 12. — Spektrochemie d. Stickstoffs (Brühl) 81. — Best. v. Molekulargröſsen (Beckmann) 83. — Abänderungen am Beckmann'schen App. (Meyerhoffer) 85. — Best. d. Dampfdruckes v. Lsgg. (Wade) 86. — Die Schmelzpunktserniedrigung d. Magnesiumchlorids durch Zusatz v. Fremdkörpern (Van't Hoff und Dawson) 86. — Massengesetzstudien (Taylor) 87. 405. — Löslichkeit u. Gefrierpunkt (Mac Intosh) 87. — Osmoti-

scher Druck u. elektrolytische Dissociation (Crompton) 87. 562. — Neutralisationswärme von Säuren und Basen (Crompton) 88. 563. — Einfl. d. Druckes auf d. Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen fl. Systemen (Bogojawlensky u. Tammann) 89. — Dalton's Lösungsgesetz (Wildermann) 89. 459. — Rückführung d. Valenz auf d. Wrkg. anziehender u. abstoſsender Kräfte u. einer Reibung im Äther (Rösch) 89. — Vers. einer graphischen Darst. für d. periodische System d. Elemente (Loew) 89. — Anw. d. Massenwirkungsgesetzes zur Unters. d. organ. Additionsprodd. (Kuriloff) 90. — Best. d. osmotischen Druckes mittels Dampfdruckmessungen (Noyes u. Abbot) 90. — Gesättigte Lsgg. von Magnesiumchlorid u. Kaliumsulfat (Loewenherz) 90. — Elektrolytische Dissociation d. Methylalkohols (Carrara) 91. — Die chem. Proportionen (Wald) 168. — Geschwindigkeit der hydrolytischen Zers. d. Karbonylsulfids (Buchböck) 168. — Thermochemie d. Kohlehydrathydrolyse (Brown u. Pickering) 169. 464. — — Wärmeerscheinungen bei d. Änderung d. Rotationsvermögens frisch bereiteter Lsgg. v. Kohlehydraten (Brown u. Pickering) 169. 464. — Tonometrische Untersuchungsmethode f. Lsgg. (Folkman) 170. 690. — Beziehungen zwischen d. Schmelzpunkt u. latenter Schmelzwärme d. Metalle (Richards) 170. — Begrenzung in chemischer Rkk. (Berthelot) 174. — Erstarrungsgeschwindigkeit (Tammann) 249. 827. — Verifikation d. Van't Hoff'schen Konstante (Wilderman) 250. 464. — Einfl. d. W. auf d. Löslichkeit einiger Verbb. in Äther (Schiff) 250. — Reibung v. Lsgg. in Glycerin (Schall und Van Rijn) 250. — Gesetz d. Veränderlichkeit der Wärmekapazitätsdifferenzen (Bogajevsky) 324. — Löslichkeit der Salze (Mylius u. Funk) 325. — Theorie der Lsgg. (Kistjakowsky) 325. — Racemismus u. Pseudoracemismus (Kipping u. Pope) 404. 563. — Veränderung osmotischer Systeme (Trevor) 405. — Löslichkeit v. festen Körpern in Dämpfen (Talmadge) 405. — Wärmeleitung der roten Dämpfe (Magnanini u. Malagnini) 460. — Erklärung d. Abweichungen im Verlauf chem. Rkk. in Lsgg. (Cohen) 460. 562. — Konst. anorg. Verbb. (Werner) 461. 791. 1135. — Kryoskop. Verh. v. o-Nitrophenol (Ampola u. Rimatori) 464. — Vers., d. adiabatischen Verhältnisse d. Äthyloxyds zu bestimmen (Perman, Ramsay u. Rose-Innes) 464. — Gleichgewichte im System: W., Natriumchlorür u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 465. — Best. der Affinitätsgröſsen u. Dissociationswärmen einiger Stickstoffss. (Baur) 465. — Uneinengbare Lsgg. (Meyerhoffer) 466. — Anw. der chem. Gleichgewichtslehre auf komplexe anorg. Verbb. (Meyerhoffer) 466. — Kryoskopische Unterss. über Säureamide (Auwers) 513. — Überführungszahlen d. Kadmiums in wss. Lsgg. (Gordon) 514. — Löslichkeit überkalteter Fll. (Bruner) 515. — Triphenylmethan u. Benzol (Kuriloff) 515. — Beziehungen zwischen d. Polymerisation fl. Körper u. ihrem Dissociationsvermögen f. Elektrolyte (Dutoit u. Aston) 561. — Zusammenhang zwischen d. krystallographischen Charakteren isomorpher Salze u. d. Atomgew. (Tutton) 562. — Dielektrizitätskonstanten einiger organ. Körper (Dewar u. Fleming) 563. — Dielektrizitätskonstanten v. Metalloxyden (Dewar u. Fleming) 564. — Dielektrizitätskonstanten gefrorener Elektrolyte (Dewar und Fleming) 565. — Maximum d. Temperaturerniedrigung v. Gemischen (Paternò u. Ampola) 565. — Kryohydrate (Bruni) 566. — Präzisionskryoskopie (Ponsot) 566. — Ionenrkk. (Küster) 690. — Diffusion von Fetten. (Zaloziecki) 691. 789. — Verallgemeinerungen der Atomtheorie (Iljinsky) 691. — Molekularkonstitution fl. und fester Körper (v. Jüptner) 692. — Gleichgeww. in Systemen dreier Körper, wobei 2 fl. Phasen auftreten (Schreinemakers) 693. — Energetik (Gruner) 693. — Anw. d. Phasenregel zur Unters. d. organ. Additionsprodd. (Kuriloff) 693. — Auflösungsgeschwindigkeit v. festen Stoffen in ihren eigenen Lsgg. (Noyes u. Whitney) 694. — Zeitlicher Verlauf d. Oxydation von Gasen durch Fll. (Meyer u. Saam) 788. — Elektrische Wanderung v. Kolloiden (Coehn) 789. — Gefrierpunktserhöhungen in Benzollsg. (Mihály) 827. — Nomenklatur d. organ. Chemie (Istrati) 884. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 884. — Chem. Vorgänge in Gallerten (Liesegang) 884. — Durchdringlichkeit von Elementen mit niedrigem Atomgew. (Waddell) 885. — Überschmelzung u. Übersättigung (Stähli) 885. — Konst. einiger Legierungen (Bodländer) 885. — Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. chem. Konst. (Meyer) 930. — Kennzeichnung der Flamme (Teclu) 930. — Neue Gesetze über d. Molekularvolum d. Fll. (Nasini) 931. 1046. — Dichten einiger verflüssigter Gase (Leduc) 1044. — Synthese organ. Substanzen durch elektrische Effluvien (de Hemptinne) 1044. — Hydrolytische Dissociation (Ley) 1045. — Gasosmose (Kistjakowski) 1067. — Zwei fl. Phasen (Bancroft) 1129. — Phasenregel u. physika-

lische Eigenschaften chem. Verbb. (Wald) 1129. — Genesis v. Dalton's Atomtheorie (Debus) 1129. — Dissociationswärme d. Jods (Sperber) 1130. — Kinetische Theorie d. Lsgg. (Noyes) 1130. — Siedepunktsbest. (Steuber) 1130. — Entwickelung v. Sauerstoffgas bei Reduktionen (Frenzel u. Meyer) 1131. — Salzlsgg. (Lemoine) 1131.
Thermochem. Unterss. einiger organ. Säuren (Pisarjevsky) 170. 694. — Thermochem. Verfolgung einiger Rkk. in alkohol. Lsgg. (Tanatar u. Pisarjevsky) 171. — Wärmeentwickelung bei d. Addition v. Br zu ungesättigten Substanzen (Louguinine u. Kablukov) 171. — Best. des hydrothermischen Wertes der kalorimetrischen Bombe (Wiley u. Bigelow) 326. — Dissociationswärme der Elementarmoleküle (Vaubel) 467. — Thermochem. Best. v. Cu-Verbb. (Sabatier) 567.
Chem. Schulverss. (Brandstätter) 91. — Fundamentalverss. zur Unters. d. Luft (Ohmann) 327.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Absorption von Feuchtigkeit durch deliqueszente Substanzen (Hake) 537. — Neue Elemente im Gufseisen 723.

Krystallographie.

Krystallographische Unters. der normalen Selenate v. K, Rb u. Cs (Tutton) 12. — Krystallform einiger Iridiumverbb. (Palmaer) 609. — Krystallform des Platoäthylsulfinjodids (Hamburg) 609.

Metalloide.

Eigenschaften einiger hochgereinigten Substanzen (Shenstone) 12.

Sauerstoff.

Ozonerzeugung (Beanes) 173. — Ozon (Stelzer) 406. — Aktivierung des Sauerstoffes u. Superoxydbildung (Engler und Wild) 472. — Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit (Jorissen) 724. — Vorgang der Sauerstoffaktivierung (Jorissen) 886.

Luft.

Die Menge der in d. Atmosphäre vorhandenen Kohlens. (Williams) 250.

Schwefel.

Persulfate (Marshall) 173. — Chem. Zerlegbarkeit des Schwefels (Gross) 537. — Darstellungsweise chem. reinen Schwefelwasserstoffgases (Michler) 724. — Blaue Nitrosodisulfons. (Sabatier) 790. Spez. Geww. d. Lsgg. von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (Pfeiffer) 828. — Elektrolytische Bildg. d. Überschwefels. (Richarz) 886.

Selen.

Selen und Tellur (Keller) 1092.

Tellur.

Verbb. des Tellurjodids und -bromids mit der entsprechenden Haloidss. (Metzner) 327. — Einw. v. Tellurchlorid u. -fluorid auf die entsprechenden Hydross. (Metzner) 406.

Chlor.

Einw. d. Lichtes auf Gasgemenge (Gautier und Hélier) 12. — Explosion von Chlorperoxyd mit Kohlenoxyd (Dixon und Russel) 13. 92. — Einw. d. Lichtes auf Gemenge von Cl und H (Gautier und Hélier) 173.

Jod.

Unterjodige Säure u. deren Salze (Taylor) 327. 407.

Fluor.

Verflüssigung d. Fluors (Moissan und Dewar) 92. 995.

Stickstoff.

Einw. v. verdünnter Salpeter-, Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Phosphors. auf d. Nitrate in Ggw. von Äther (Tanret) 13. — Stickstoffverbrennung (Bleier) 93. — Zus. d. Chlorstickstoffes (Hentschel) 175. 467. — Atomgeww. d. N, Cl u. Ag (Leduc) 609. — Absorption des Stickoxyduls in wss. Lsgg. verschieden dissociierter Stoffe (Roth) 886. — Nitrohydroxylaminsäure (Angeli) 1093. — Darst. d. Stickstoffwasserstoffs. (Dennstedt u. Göhlich) 1093.

Argon.

Durchgang von Helium und Argon durch rotglühendes Pd, Pt u. Fe. (Ramsay u.

Travers) 14. — Atomgew. v. Argon u. Helium (Wilde) 1094.

Phosphor.

Einw. von W. auf $POCl_3$ (Besson) 14. — Phosphors. (Berthelot und André) 15. — Phosphorjodide (Besson) 175.

Arsen.

Arsenmonoselenid und Dampfdichte des Selens (Szarvasy) 93. — Molekulargröfse d. Arsenamphidverbb. (Szarvasy und Messinger) 94. — Einw. der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride (Reichard) 888.

Antimon.

Kaliumsulfantimonite (Pouget) 328. — Antimons. u. Antimonate (Delacroix) 995.

Kohlenstoff.

Kohlenstoff (Tolomei) 15. — Atomgew. d. Kohlenstoffes (Scott) 16. — Rolle der Peroxyde bei d. langsamen Oxydationen (Bach) 828. — Darst. v. Diamant (Majorana) 887. — Oxydierende Eigenschaften d. Tierkohle (Dupony) 1094. — Verteilung d. CO_2 in d. Luft (Williams) 1095.

Bor.

Calcium-, Strontium- und Bariumborid (Moissan u. Williams) 1095.

Kiesel.

Diamantähnliches [kohlenstoffreiches Siliciumcarbid (Frank) 251. — Isotypie bei chem. einfachen Körpern und d. Carborund (Rinne) 724. — Silicium u. Metallsilicide (Vigouroux) 931. — Existenz d. Orthokiesels. (Norton u. Roth) 1096.

Wasserstoff.

Zers. v. H_2O_2 durch Silberoxyde (Berthelot) 16. — Zers. von H_2O_2 durch ammoniakalische Silberoxyde (Berthelot) 17. — Nascierender H (Tommasi) 467. — Beginn d. Verb. v. H mit N (Berthelot) 609. — Die Viskosität d. H (Rayleigh) 1096.

Metalle.

Allgemeines.

Bildung v. Metallsulfiden durch machanischen Einfl. (Franck) 18. — Nitrogurate (Pauli) 790.

Kalium.

Reinigung d. käuflichen Kalium und Natrium hyrdricum alkohole depuratum (Murmann) 94. — Anw. v. Ätzalkalien in Pulverform (Seyda) 996.

Natrium.

Explosive Gemische (Angeli) 1097.

Thallium.

Doppelfluoride von Zr mit Li, Na und Tl (Wells u. Foote) 94. — Darst. d. Thalliums mit Hilfe d. Elektrolyse (Foerster) 468.

Cäsium.

Doppelhaloide von Cs und Rb (Wells und Foote) 95.

Lithium.

Lithiumborat (Le Chatelier) 96. — Hydrate d. Jodlithiums (Bogorodsky) 175. — Konzentrierte Lsgg. v. Lithium- u. anderen Salzen (Wadell) 931.

Calcium.

Löslichkeit v. Kalk in Ggw. v. KCl und NaCl (Cabot) 176. — Verunreinigungen des käuflichen Calciumcarbonats (Le Chatelier) 790. — Ätzkalk (Herzfeld) 828. 829. 1097. — Krystallwasserhaltiges Kalkhydrat (Herzfeld) 932. — Löslichkeitstabelle für Kalkhydrat in W. (Herzfeld) 932. — Brenntemperaturen des kohlensauren Kalkes u. d. Kalkhydrates, sowie die Ablöschtemperatur des Ätzkalkes (Herzfeld) 932.

Barium.

Feuersgefahr beim Transport von BaO_2. (Dupré) 828.

Strontium.

Strontiumsulfid (Mourelo) 96. — Phosphoreszenz d. Strontiumsulfids (Mourelo) 96. — Farbe d. Phosphoreszenz d. Strontiumsulfids (Mourelo) 329. — Beständigkeit d. phosphoreszierenden Strontiumsulfide (Mourelo) 933.

Magnesium.

Verbb. d. Phosphors. mit Magnesia (Struve) 97. — Basische Salze d. Mg (Tassilly) 1098.

Aluminium.

Darst. von Aluminiumchlorid (Escales) 97. — Reduzierbarkeit der Thonerde auf thermochem. Grundlage (Richards) 251. — Einw. von Salpeters. auf Aluminium (Stillman) 888.

Beryllium.

Wertigkeit d. Berylliums (Rosenstein und Woge) 1131.

Cer und seltene Metalle.

Die Fergusonitmetalle (Delafontaine) 98. — Weite Verbreitung einiger seltenen Ele-

mente (Harley und Ramage) 98. — Reinigung des Cers (Wyrouboff und Verneuil) 98. — Darst. von Ceriumoxyd (Moissan) 99. — Atomgewicht des Cers (Wyrouboff und Verneuil) 176. — Chemie d. Thoriums (Krüss) 252. — Neue Elemente (Chruschtschoff) 329. — Lucium (Shapleigh) 468. — Thoriumverbb. (Lesinsky und Gundlich) 790. — Didym (Dennis und Chamot) 1133. — Thorium und Thoriumcarbid (Moissan und Étard) 1134.

Chrom.

Farbenveränderungen der Chromisalze (Doyer van Cleefe) 99. — Chromarsenat (Tarugi) 724. — Einige bei höherer Temperatur erhaltene krystallisierte Doppeloxyde (Dufau) 933. — Chromtetroxyd und Salze der Überchromsäure (Wiede) 997.

Eisen.

Eine neue Reihe gemischter Sulfate aus d. Vitriolgruppe (Scott) 99. — Verhalten v. Ferrihydrat beim Precipitieren (Hall) 258. — Zustände d. Elemente im Gufseisen und Stahl aufser C (Carnot und Goutal) 516. 537. — Die Arsenverbb. d. Eisens, Nickels und Kobalts (Rammelsberg) 725. — Thermochem. Unters. von Stahl u. Eisen (Campbell u. Thompson) 888. — Entstehung des Rostes unter d. Ölfarbendecke (Simon) 889. — Hydrolye d. $FeCl_3$ (Spring) 997. 1136.

Zink.

Einw. von in organ. Lösungsmitteln gel. Salzs. auf Zink (Zecchini) 99. — Auflsg. von Zink in verd. Säuren (Ball) 99. — Ferrocyanide von Zn u. Mn (Miller und Mathews) 538; (Stone u. Van Ingen) 538.

Mangan.

Hydrate des $MnBr_2$ (Kusnetzoff) 329. 725.

Kobalt.

Cobaltoxyde u. Cobaltite (Mac Connell u. Hanes) 99. — Konst. d. Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen (Joergensen) 329. — Triammin- und Diamminkobaltisalze (Werner) 794. — Einw. von Salpeters. auf Kaliumkobaltcyanid (Fleurent) 999.

Nickel.

Fl. des geschmolzenen Nickels (Garnier) 331. — Hydrate d. $NiBr_2$. (Bolschakoff) 331. 726.

Uran.

Hydroxylamin-Ammoniakverbb. d. Urans. (Hofmann) 469.

Blei.

Rk. zwischen Blei u. Oxyden d. Schwefels (Jenkins u. Smith) 100. — Kaliumbleijodid (Talmadge) 101. — Dissociation d. Mennige (Le Chatelier) 791. — Gemischte Haloide und Halothiocyanate des Bleies (Herty und Boggs) 1136. — Verbb. von Bleijodid mit anderen Jodiden von Metallen u. organ. Basen (Mosnier) 1137.

Quecksilber.

Quecksilberhalogen-Doppelverbb. (Harth) 253. — Einw. von Na-Hyponitrit auf Quecksilberlsgg. (Ray) 726. — Darst. v. Quecksilberhyponitrit (Ray) 727. — Wechselwrkg. von Ammoniumphosphat und Sublimat (Carnegie u. Burt) 934.

Silber.

Legierungen der Silber-Kupfergrube (Osmond) 101. — Trennung v. Kupfernitrat und Silbernitrat (Warden) 254. — Peroxynitrat d. Silbers (Mulder) 254. — Die Sulfoantimonite d. Silbers 331. — Einw. v. Cuprihydrat auf Silbernitratlsgg. (Sabatier) 516. — Zers. von Silbersalzen durch Druck (Myers u. Braun) 610. — Darst. von Sulfantimoniten und Sulfarseniten d. Silbers (Sommerlad) 829.

Kupfer.

Fällung von $CuCl_2$ durch Al (Senderens) 255. — Fällung von Kupfer durch Mg (Bryant) 407. — Basische Kupfersalze und braunes Cuprihydrat (Sabatier) 469. — Ammoniumkupfersulfat und -chlorür (Sabbatini) 610. — Verunreinigungen d. Rohkupfers (Schlagdenhaufen) 1138.

Kadmium.

Basische Kadmiumsalze (Tassily) 101. — Einw. von Jod auf Zinnchlorürlsgg. (Young und Adams) 539.

Zinn.

Darst. des Mussivgoldes (Lagutt) 727. — Parastannylchlorid (Engel) 934. — Die Zinnss. (Engel) 1138.

Molybdän.

Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch H (Guichard) 407. 470. — Manganimolybdate (Péchard) 408. — Geschwefelte Arsenmolybdänate (Weinland und Sommer) 470. — Schwefligmolybdänsaure Salze (Rosenheim) 830.

Wolfram.

Nichtexistenz d. kolloïdalen Wolframsäure (Sabanejeff) 331. — Atomgewicht d. Wo (Hardin) 612.

Titan.

Cyanstickstofftitan (Franck) 255.

Vanad.

Alaun des Vanadiumsesquioxyds (Piccini) 102.

Platin.

Platin-Silberlegierungen (Spiller) 102. — Konstitution der Platosemiamminverbb. (Cossa) 255. 728. — Durchdringung des heifsen Platins durch Gase (Randall) 611. — Anderson'sche Rk. (Fassbender) 791. — Ein neues Platindoppelsalz (Vézes) 999. — Plato-plati-Additionsverbb. (Vèzes) 1138. — Hydrate d. Magnesiumplatincyanürs u. deren Löslichkeit (Buxhoevden u. Tammann) 1139. — Methode Friedel-Crafts (Verley) 1171.

Iridium.

Krystallform d. Iridiumtetramintrichlorids (Bäckström) 256.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Oxydation und Chlorierung (Villiers) 177. 517. — Schmelzpunkt organ. Substanzen (Franchimont) 256. — Rolle d. Mangans bei gewissen Oxydationen (Livache) 332. — Rkk. d. Phosphams (Vidal) 517.

Krystallographie.

Mononitroisobutylglykol (Cesàro) 179. — Krystallform einiger Hydroxylaminderivate (Hedström) 567. — Krystallform d. (1)-Phenyl-(3)-paraoxyphenyl-(5)-cyantriazol (Holmquist) 568.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Acetylenlsgg. u. ihre explosiven Eigenschaften (Berthelot u. Vieille) 18. — Thermische Unters. d. Mono- u. Dinatriumacetylen (Matignon) 19. — Explosive Zers. d. Acetylenlsgg. (Berthelot u. Vieille) 19. — Fortpflanzung d. Zers. d. Acetylens (Berthelot u. Vieille) 19. — Bildungswärme d. Natriumacetylene (de Forcrand) 19. — Dijodacetylen u. Tetrajodacetylen (Biltz) 179. — Einw. v. Acetylen auf Silbernitrat (Chavastelon) 256. — Einw. v. Acetylen u. Silbernitrat (Arth) 332. — Explosive Eigenschaften d. Acetylens (Lebrun) 332. — Bildg. gemischter Hydrate u. d. Acetylens (de Forcrand u. Thomas) 474. — Best. d. Acetylens (Chavastelon) 540. — Verbb. v. Kohlenwasserstoff mit Metallsalzen (Hofmann u. Küspert) 831. — Nachvergasung in Acetylenentwicklungsapp. (Wolff) 935.

Verss. zur Darst. v. Methylen (Sudborough) 180. — Verh. v. Dihalogeniden gg. alkoholisches Kali (Welt) 180. — Isomere Dibromäthylene (Gray) 257. 568. — Einw. v. Ni auf Äthylen (Sabatier u. Senderens) 257. — Die Stereoisomeren d. Strukturformel $CH_3.CBr:CH.CH_3$ (Wislicenus) 260. — Die geometrischisomeren Pseudobutylene (Wislicenus) 261. — Hexanaphten u. seine Derivv. (Fortey) 540.

Bestandteile d. Petroleums (Mabery) 258. — Refraktionsvermögen der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffe u. deren Chlorderivv. (Mabery u. Hudson) 259. — Kondensation u. kritische Erscheinungen v. Äthan- u. Stickoxydulgemischen (Kuenen) 540. — Schwefelverbb. d. Benzins v. Grosny (Charitschkoff) 568. 831. — Derivv. d. Cycloheptans (Buchner) 728. — Isomerie-Arten bei d. Homologen d. Paraffin-Reihe (Losanitsch) 889. — Bildg. v. Olefinen, Naphtenen u. Benzolkohlenwasserstoffen (Engler u. Lehmann) 1046. — Entstehung d. Erdöls (Engler) 1046. — Fluobromderivv. mit C_2 (Swarts) 1098. — Die Anzahl der isomeren Paraffine v. d. Formel $C_nH_{2n}+2$ zu bestimmen (Herrmann) 1173.

Alkohole.

Atomvolum u. Molekularrefraktion in d. Chloranhydriden d. Alkylphosphorss. (Kowalewsky) 333. — Rk. zur Unterscheidung primärer, sekundärer u. tertiärer Alkohole (Jaroschenko) 334. — Nitrierte Alkohole (Henry) 337. 1000. 1099.

Methylkohlensaures u. methylschwefligsaures Magnesium (Szarvasy) 728.

Chem. Gleichgew. zwischen Äthylalkohol u. Schwefels. (Zaitschek) 831.

Biolog. Verbrennung d. Propylglykols (Péré) 517. — Die sogenannten Hydrate d. Isopropylalkohols (Thorpe) 541. 612.
Aminoalkohole d. Fettreihe (Piloty u. Ruff) 832.
Die Epidibromhydrine u. die Propargylverbb. (Lespieau) 180. — Reduktion d. tertiären Nitroisobutylglycerins (Piloty u. Ruff) 334. — Einw. v. Schwefels. auf d. Ricinussäuretriglycerid (Bogajevsky) 335. — Einw. v. Essigs. auf Glycerin beim Erhitzen (Geitel) 474. — Zers. d. Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. W. (Geitel) 475.
Konst. v. Pentaerythrit (Gustavson u. Popper) 694.

Säuren.

Elektrolyse d. Alkalisalze organ. Säuren (Petersen) 518. — Synthese v. organ. Säuren (v. Miller) 796. — Einfl. d. Temperatur auf d. Acidität einiger Säuren (Degener) 936. — Siedepunkte isomerer Verbb. d. Fettreihe (Menschutkin) 1067.
Fll. aus antiken Gefäfsen (Berthelot) 20. — Acetodiphosphorige Säure (Baeyer u. Hofmann) 728.
Katalyse d. Methylacetats (Carrara u. Rossi) 1068.
Oxydation d. Phenyloxypivalins. (Daïn) 349. — Elektrolyse d. Trichloressigs. (Elbs u. Kratz) 475. — Darst. reiner Essigs. (v. d. Linde) 509*. — Ester d. Monochlor- u. Monobromessigs. (Steinlen) 659.
Verwandlung v. Butters. in Isobutters. (Hutzler u. Meyer) 1100.
Einw. v. Chlor auf Isovalerians. (Montemartini) 1100.
α-Sulfonormalcaprons. (v. Bittó) 338.
Cerotins. u. Cerylalkohol (Henriques) 183. — Derivv. d. Behensäure (Fileti) 1101.
Polymethacoyls. (Mjöen) 183.
Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbb. durch Halogene im Sonnenlicht (Wislicenus) 259. — Reine Isokrotons. (Wislicenus) 259.
Verss. zur Umwandlung d. Oleïns. in Kerzenmaterial (Lewkowitsch) 184.
Doppelaldehyd. Korks. (Baeyer) 729. — Bildg. v. Esterss. aus Säureanhydriden (Wegscheider) 729.
Darst. v. Milchs. (Kassner) 20. — Fabrikation u. Anw. d. Milchs. (Claflin) 338. — Darst. v. Gärungs-Milchs. (Gadamer) 937.
Einw. d. Cyanessigesters u. NH_3 auf Ketone d. Fettreihe (Pasquali) 20. — Isomerieerscheinungen bei d. Prodd. d. Einw. v. Diazoniumsalzen auf Acetessigester (Kjellin) 729. — Oxymethylenverbb. (Claisen) 833. 889. — Rk. zwischen Isonitrosoacetessigester u. salzsaurem Hydroxylamin (Jovitschitsch) 1101. — Verbb., welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten (Jovitschitsch) 1102.
Wechselwrkg. v. Äthylendichlorid u. Na-Äthylmalonit (Lean u. Lees) 541. 731. — γ-Ketons. (Montemartini) 730.
δε-Heptens. (Fichter u. Gully) 888.
α-Oxy-α-methyladipins. u. δε-Hexens. (Fichter u. Langguth) 838.
Elektrolyse d. β-Methylglycin- u. β-Methylglycerinss. (Pisarjevsky) 339. 659.
Darst. nietrierter Phenylbernztraubens. (Reissert) 967*. — Zwei Farbenrkk. d. Pyruvins. (Simon) 1000.
Synthese ringförmiger Verbb. mit Oxalsäureester (Wislicenus u. Schwanhäuser) 892.
Malonsäurederivv. (Curtis) 568.
Bernsteinsaures Hydroxylamin (Tanatar) 339. 659. — Derivv. d. Diacet- u. Dibenzoyl-Bernsteinsäureesters (Paal und Haertel) 731. — Isomere Diacetbernsteinsäureester (Knorr) 1102.
Thermische Unters. d. Korks. (Mossol) 542. — Thermische Unters. d. Sebacins. (Massol) 542. — Normale Säuren der Oxalsäurereihe (Massol) 543.
Einw. v. Harnstoff u. primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid (Dunlap und Phelps) 262.
Die Isomeren d. Pyrocinchons. (Kettner) 263.
Monochlordiparacons. 20. 184. — Einw. v. Hydroxylamin auf d. Dicarboxyglutaconsäureester (Ruhemann) 20. 839.
Racemische Umwandlung d. Ammoniumbimalats (Kenrick) 475. — β-Lacton d. asymmetrischen Dimethyläpfels. (Baeyer u. Villiger) 732. — Verb. d. Titans. mit Apfels. (Berg) 1103.
Optische Drehrichtung d. Asparagins. in wss. Lsgg. (Cook) 894. — Polyasparts. (Schiff) 1103.
Spaltung v. Seignettesalz u. d. entsprechenden Ammoniumverb. (Van Leeuwen) 185. — Kryoskopische Verss. mit d. Acetylderivv. d. Weinsäureäther (Paternò u. Manuelli) 263. — Einw. v. Hydrazocarbonamid auf Hydrazinsulfat (Purgotti) 264. 569. 613. — Neue Bildungsweise d. Mesoweins. (Meissner) 339. — Gewinnung v. Weins. aus Weinhefe (Rasch) 655*. — Einw. v. aromatischen Aminen auf Diacetylweinsäureanhydrid (Cohen u. Harrison) 732.
Darst. v. Citronens. d. Gärung (Fab. de Produits Chim. etc.) 160*.
Einw. v. Zn auf Chlormethyläther (Fileti u. de Gaspari) 1104.
Die Oxime d. Mucophenoxychlor- u. d. Mucophenoxybromss. mit einer Einleitung v. H. u. B. Hill (Widtsoe) 569. — Einw. v. $AlCl_3$ u. Benzol auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid u. d. entsprechenden Säuren (Dunlap) 570.

Äther.

Darst. d. gewöhnlichen Äthers (Prunier) 21. 185. 340.
Gemischte Äther mit tertiärem Radikal (Mamontoff) 408. — Chlormethyläthyläther (de Gaspari) 1105.

Aldehyde.

Verhütung der Polymerisation v. Formaldehyd (Soc. Chim. des Usines du Rhône etc.) 157*. — Derivv. des Acetals (Hesse) 186. — Disubstituierte Amidoacetale (Stoermer u. Prall) 186. — Trioxymethylen und Paraformaldehyd (Delépine) 341. — Formaldehyd (Delépine) 341. 969. — Gehalt d. käuflichen Formaldehydlsgg. (Davis) 342. — Verb. v. Chloralhydrat zu Ammoniumsulfid (Lesinsky u. Gundlich) 409. — Erzeugung v. Formaldehyd (Soc. anonyme de l'Inst. Pictet) 455*. — Einw. einer Mischung von Zink- u. α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd (Pospjechoff) 571. 839. — Kondensationsprodd. d. Formaldehyds (Tollens) 613; (Fischer) 613. — Zers. d. Jodoforms durch d. Licht (Fleury) 613. — Elektrolytische Darst. d. Jodoforms (Elbs u. Herz) 695. — Zweite Richtigstellung in Betreff d. Kondensationsprodd. d. Formaldehyds (Loew) 733. — Einw. v. Chlor auf Chloral in Ggw. von $AlCl_3$ (Mouneyrat) 797. — Einw. v. Brom auf Chloral in Ggw. von $AlCl_3$ (Mouneyrat) 797. — Einw. v. Chlor auf Pentachloräthan in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 797. — Einw. v. Chlor auf Acetylentetrabromid in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 798. — Darst v. Estern der Formaldehydverbb. d. Stärke (Classen) 1016*.
Derivv. von Brommaleïn- u. Chlormaleïnsäurealdehyden (Hill u. Allen) 572.

Ketone.

Synthese d. Dimethyl- u. d. Diäthyltetramethylenketons (Jakowleff u. Bjelzoff) 342.
Umwandlung d. Pentachloracetons in Trichlorakryls. u. Monochlormalons. (Fritsch) 969.
Mono- u. Dimethylderivv. d. Acetylmethylhexylketons. (Kramers) 265. — Semicarbazone cyklischer Ketone (Zelinsky) 268. — Acetylmethylheptenon (Barbier u. Léser) 543. — Einw. v. Säureanhydriden auf Säuren u. deren Salze (Fittig) 839. Derivv. des Pinakolins (Carlinfanti) 1105.

Acetoxime.

Einw. v. Alkyltaloiden auf Aldoxime u. Ketoxime (Dunstan u. Goulding) 22.

Kohlehydrate.

Molekularvolum verschiedener Kohlehydrate bei 0° (Pionchon) 342.
Zers. d. Zuckerarten durch Säuren (Berthelot u. André) 22. — Zuckerarten d. Zuckerrohres (Prinsen) 188. — Direkte Erzeugung v. Glucose aus Rohmaterial (Lippmann) 189. — Kärntnerische Bienenhonige (Kramer) 476. — Inversion d. Saccharose durch (W. Raýmann u. Sulc) 476. — Raffinose (Loiseau) 520. — Carubinose (Effront) 574. — Drehungsvermögen u. Entwässerung d. Maltose (Ost) 695. — Rkk. d. Ferrycyankaliums mit Glukose (Tarugi u. Nicchiotti) 733. — Arabinose u. Semicarbazid (Herzfeld) 894. — Geschwindigkeit d. Reduktion d. Eisenalauns durch Zucker (Long) 894. — Gehalt an Melezitose in d. Manna (Orloff) 1068. — Einw. d. Alkalien auf d. Zuckerarten (de Bruyn u. Van Ekenstein) 1105. 1173. 1174. — Formaldehydderivv. d. mehrwertigen Alkohole u. Säuren d. Zuckergruppe (Weber u. Tollens) 1106. — Einw. siedenden W. auf Fruchtzucker (de Bruyn u. Van Ekenstein) 1175.
Arabinose (Berthelot u. André) 22. — Darst. v. Verbb. v. Stärke- u. Gummiarten mit Formaldehyd (Classen) 456*. — Saccharifikationsprodd. der Stärke (Petit) 574. — Einw. d. Diastase auf unverkleisterte Stärke (v. Sigmund) 614. — Chemie d. Stärke (Lintner) 841. — Lösliche Stärke (Wroblewski) 842; (Syniewski) 1107. — Thermodynamik d. Quellung (Rodewald) 1068.
Einw. v. Diastas auf Stärke (Ling u. Baker) 22.
Gummi v. Angra Pequena (Hartwich) 842.
Carubin (Effront) 476. — Carabinose (Effront) 477.
Darst. v. Lsgg. v. Tetranitrocellulose (Bronnert) 454*. — Die Kohlehydrate d. Getreidestrohes (Cross, Bevan und Smith) 544. 614. — β-Oxycellulose (Bull) 733. — Oxycellulose (Vignon) 843.
Bedeutung der Humussubstanzen für die Fruchtbarkeit d. Bodens (Gautier) 190. — Dialyse d. alkalischen Humaten (Dumont) 190.

Stickstoffverbindungen.

Darst. d. Allylamins (Gabriel u. Eschenbach) 22. — Diacetonalkamin (Kahan) 191. — Berichtigung (Knorr) 192. — Überführung der cyklischen Amine in Kohlenwasserstoffe (Markownikoff) 348. — Aliphatische Nitramine (Franchimont) 477. — Einw. von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine (Ehrhardt) 734. — Einw. v. Furfurol auf p-Diamine (Ehrhardt) 734. — Aktives Methylbutylen-

diamin (Etaix und Freundler) 798. — Einw. von Dichloräthylamin auf Äthylamin (Lippmann u. Regensdorfer) 843. — Ketamin (Battandier und Malosse) 844. — Energie einiger Basen von gemischter Funktion (Carrara und Rossi) 937. — Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf Links-Brommenthylamin in Ggw. v. Alkali (Kižner) 1069. — Bromäthylamin und Vinylamin (Gabriel und Eschenbach) 1107.

Rubidamid (Titherley) 22. — Salze d. Dimethylacetamids (Jatsunsky) 409. — Krystallographische Identität d. Rechts- u. Links-Asparagins (Freundler) 1108.

Technik d. Hydroproteolyse u. Isolierung d. Amidoss. (Orloff) 192. 193.

Phosphine, Arsine.

Einw. einiger Äther auf Phosphoniumjodid (Fireman) 22. — Aktivierung des O bei d. langsamen Oxydation v. Triäthylphosphin u. Benzaldehyd (Jorissen) 574.

Cyanderivate.

Hydrolyse v. Perthiocyanwasserstoffsäure (Chattaway u. Stevens) 193. — Reduktion der Perthiocyanwasserstoffs. (Chattaway und Stevens) 478. 545. — Neue Synthesen mittels Cyanbernsteinsäureester (Barthe) 520. — Cyanalde (Colson) 937.

Best. von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. (Schmitz-Dumont) 265.

Krystallisiertes Xanthin u. Guanin (Horbaczewski) 348.

Kohlensäurederivate.

Nachw. d. Carbaminsäure (Nolf) 1001.

Bildungswärme d. Cyans. u. d. Harnstoffs (Berthelot) 23. — Urethan (Folin) 23. — Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff (Goldschmidt) 194. — Uramide, Uretane u. Oxamethane d. p- und m-Phenylendiamine (Schiff u. Ostrogovich) 194. — Äthylen- und Trimethylenthioharnstoff (Schacht) 194. 736. — Kondensation v. Guanidin u. Harnstoff mit Oxalessigester (Müller) 478. — Malonyldiäthylharnstoff u. 1,3-Diäthylharns. (Sembritzki) 735. — Methylenharnstoff (Goldschmidt) 736; (Thoms) 737.

Halogensubstituierte Säurethiocarbimide u. ihre Derivv. (Dixon) 195. — Schwefelharnstoffe (Schmidt) 737. — Aliphatische Abkömmlinge d. Oxythioharnstoffs (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1001.

Nitrobarbitur- u. Dimethylnitrobarbiturs. (Holleman) 266. — Darst. alkylierter Harnss. (Fischer) 157*. 456*. — Oxydichlorpurin (Fischer und Ach) 1002. — Trichlorpurin (Fischer) 1004. — Synthese d. Hypoxanthins, Xanthins, Adenins u. Guanins (Fischer) 1005. — Darst. d. Tetraalkylharnss. aus Harns. (Fischer) 1016*. — Oxydation v. Äthyltheobromin mit chlorsaurem Kalium u. Salzs. (Pommerehne) 1047. — Verbb. v. Formaldehyd u. Harns. (Weber, Pott u. Tollens) 1108.

Abkömmlinge des Theobromins (Van der Slooten) 737. 1047. — Synthese d. Theobromins (Fischer) 737. — Synthese des Heteroxanthins u. Paraxanthins (Fischer) 1108.

Metallorganische.

Darst. von Zinkäthyl (Lachman) 25. — Molekulargew. d. Ferrocyanäthyls (Buchböck) 195. — Aluminiumalkoholate (Hillyer) 409.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Unterss. in d. Hexamethylenreihe (Markownikoff) 195. — Einw. v. Jodwasserstoff auf einige cyklische Verbb. bei hoher Temperatur (Markownikoff) 195. — Methylcyklopentane verschiedenen Ursprungs u. einige ihrer Derivv. (Markownikoff) 196. — Phenylierte Äthan- u. Äthylenderivv. (Biltz) 198. — 1,2-Diketopentamethylen (Dieckmann) 199. — Unterss. in d. Hexamethylenreihe (Zelinsky) 267. — Isomerisation d. Hexa- und d. Methylhexamethylens (Zelinsky) 344. — Trimethylenverbb. (Henry) 344. — Halogenaddition phenylierter u. halogenisierter Äthylenderivv. (Biltz) 574. — Bildg. v. Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid (Gustavson u. Bulatoff) 696.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Darst. d. Furfurans (Freundler) 25. 269. — Zers. d. Alkalierdpyromucate (Freundler) 268. — KW-stoff C_8H_4 (Freundler) 269. — Einw. einer Mischung v. Zink- u. Bromisobutters. auf Furfurol (Daïn) 348. — Absorption v. Sauerstoff durch Tetrabromfurfuran (Torrey) 575. — Furfurobenzidin (Schiff) 1008.

Kondensationsprodd. d. Methylisoxazolons mit Aldehyden und Aceton (Schiff und Betti) 200. 896. — Antwort auf d. Arbeit v. Claisen: Pyrazolreihe (Balbiano) 201. — Die Isoxazolone (Claisen) 201. — Konst. d. Pyrodiazolons (Andreocci) 269. — Einw. v. Zinkstaub und Essigs. auf d. $\alpha\alpha^1$-Dimethylpyrrol (Zanetti und Cimatti) 345. — Isoxazolone (Rabe) 345; (Hanriot u. Reynaud) 410. — Darst. v. Homologen d. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolons (Farbwerke) 455*. —

N-Methylpyrrolidin (Ciamician u. Piccinini) 478. — Halogenierte Quecksilberderivv. (Schuyten) 614. — Darst. v. 1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dialkylamidopyrazolon (Farbwerke) 654*. — Synthesen substituierter Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester (Schiff u. Bertini) 660. — Synthese u. Konst. d. Isoprens (Euler) 739. — Darst. v. p-Amidophenyldimethylpyrazolon (Farbwerke) 967*.

Thionaphten oder Benzothiophen (Komppa) 270. — Dithiënylphenylmethan (Nahke) 844. — α-Dithiënyläthylmethylketon od. Acetyl-α-dithiënyläthan (Nahke) 845. — Dithiënyläthan und Dithiënyläthylene (Nahke) 845. — Kondensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd (Nahke) 845.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Organ-Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Eisenchlorid (Nencki) 479. — Unterss. in d. hydroaromatischen Reihe (Knoevenagel) 696. — Konst. d. Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen (Knoevenagel u. Schürenberg) 699. — Hydrierungsstufen des Toluols (Knoevenagel u. Tübben) 700. — Hydrierungsstufen d. m-Xylols (Knoevenagel u. Garvey) 700. — Symmetrisches Menthol (Knoevenagel u. Wiedermann) 701. — Tetrahydrophenole u. Dihydrobenzole (Knoevenagel und Wedemeyer) 701. — Synthese und Konst. des Isophorons (Knoevenagel u. Fischer) 702. — Acylsuperoxyde (Vanino) 896.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. von Chloracetylchlorid auf aromatische KW-stoffe in Ggw. v. $AlCl_3$ (Collet) 26.

Destillation von technisch reinem Benzol (Forel) 26. — Struktur des Hexahydrobenzols (Řižner) 345. — Synthese von symmetrischem Tetramidobenzol (Nietzki u. Schedler) 346. — Einw. v. Natrium auf Nitrobenzol (Löb) 846. — Einw. d. Säurechloride auf Benzol (Nencki und Stoebe) 479. — Raumformel für Benzol (Collie) 545. 615. — Einw. v. Licht auf eine Lösung von Nitrobenzol in konz. Schwefels. (Friswell) 547. — Schmelzpunkt, Siedepunkt u. spez. Gewicht von Nitrobenzol (Friswell) 547. 615. — Derivate d. Benzolsulfons. (Norton) 1139. — Einw. v. Diazomethan auf Nitrosobenzol (v. Pechmann) 1139.

Trennung der im Handelsnitrotoluol vorhandenen Verbb. (The Clayton Aniline Company) 968*. — Darst. von künstl. Moschus (Fabr. de Produit Chimiques) 1166*. — Dichte v. Benzol- und Toluolmischungen (Haissig) 1175.

Angebliche Umlagerungen in d. Mesitylenreihe (Meyer u. Molz) 202. — o-Durolcarbons. (Meyer u. Molz) 202.

Das tertiäre p-Butyltoluol u. seine Nitroprodd. (Bialobrzeski) 480. — Dinitrophenyldiacetylmethan (Muttelet) 799.

Phenole.

Darst. v. aromatischen Phenolen mit der im Kern sitzenden Gruppe: $-CH_2.N<^R_R$ (Farbenfabriken) 509*.

„Phosphorylierung" der Phenole (Autenrieth) 1008.

Verbb. v. Chlorwasserstoff mit Azophenolen (Hewitt u. Pope) 347. — Einw. v. Chloracetylchlorid auf Phenol (Kunckell und Johannsen) 348. — Nitrophenacetole (Stoermer u. Brockerhof) 854. — Silbersulfophenat (Zanardi) 547. — Darst. v. Diacetyl-p-äthylamido- u. -methylamidophenol (Farbwerke) 1068*. — Einw. α-bromierter Säuren und Ketone auf o-Aminothiophenol (Unger und Graff) 1140.

Derivv. d. Guajakols (di Boscogrande) 481. — Darst. v. Brenzkatechinkohlensäurederivv. (Farbwerke) 654*. — Darst. v. Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzkatechin (Merck) 655*. — Nitrosoprodd. d. Monoäther d. Brenzkatechins (Pfob) 970. — Derivv. d. Guajakols (Rupe) 1142.

Kondensation von Chloral mit Resorcin (Hewitt u. Pope) 739.

Derivv. d. Amidoorcins und Methylamidoorcins (Henrich) 27. — Hydrierung des Orcins (Vorländer und Kalkow) 481. — Darst. eines im Benzolkern einfach chlorierten m-Kresols (Kalle & Co.) 1063*.

Kondensation d. Methylfurols mit Phloroglucin (Votoček) 203. — Nitrosoprodd. d. Phloroglucindiäthyläthers (Weidel u. Pollak) 740. — Synthese v. Phloroglucin (Jerdan) 741.

Chinone.

Allgemeine Rk. aromat. Chinone (Blumenfeld u. Friedländer) 203.

1,4-Diaminochinon (Kehrmann u. Betsch) 845.

Alkohole.

Einw. v. Stickstofftrioxyd u. Stickstofftetroxyd auf Alkohole (Cohen u. Calvert) 743. — Einw. v. Stickstofftetroxyd auf o- u. p-Nitrobenzylalkohol (Cohen u. Harrison) 744.

Aldehyde.

Synthese aromatischer Aldehyde (Gattermann u. Koch) 348. — Darst. aromat.

Aldehyde (Farbwerke) 456*. 1063*; (Fabr. de Produits Chimiques) 1166*.
2,5-Dichlorbenzaldehyd (Gnehm und Bänziger) 203. — Reduktion aromatischer Nitrokörper (Kirpal) 349. — Einw. einer Mischung v. Zink und Bromisovalerianester auf Benzaldehyd (Daïn) 349. — Einw. einer Mischung v. Zink u. Brompropionsäureester auf Benzaldehyd (Daïn) 349. — o-Cyanbenzaldehyd (Posner) 410. — Darst. v. m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd (Aktienges. für Anilinfab. 455*. — Kondensation mit Phenylaceton (Goldschmied und Knöpfer) 744. — p-Amidobenzaldehyd (Walther u. Kausch) 938. — Einw. v. Formaldehyd auf Amarin (Delépine) 971. — Einw. von Benzaldehyd auf Ketone (Vorländer) 1017. — Benzalpinakolin (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Derivv. d. Anisaldehyds (Reychler) 28.
Darst. v. Kondensationsprodd. aus Protokatechualdehyddimethyläther u. Opians. mit p-Phenetidin (Goldschmidt) 656*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Protokatechualdehyd und p-Phenetidin (Goldschmidt) 656*.
Derivv. d. Piperonals (Baude u. Reychler) 270.

Ketone.

Amidoketone (Behr-Bregowski) 205.
Derivv. des Acetophenons (Gabriel und Eschenbach) 29. — Kondensationsprodd. cyklischer Ketone (Wallach) 29. — Aromatische Amidoalkohole (Kippenberg) 30. — Phenpenthiazole (Kippenberg) 31. — Gallacetophenon (Loewy) 207. — Die tautomeren Formen d. Dibenzoylmethans (Wislicenus) 261.
Mesitylen-Diketone (Weil) 271. — Halogenisierte Ketone (Kunckell) 349. — Bromierte Ketone (Collet) 576. — Reduktion α-β-ungesättigter Ketone (Harries und Hübner) 576. — Tropeïne d. Triacetonaminreihe (Harries) 581. — Triphenyläthanon (Gardeur) 660. — Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride u. Ketobromide (Zincke) 940.

Säuren.

Darst. von m-Brombenzoës. u. m-Bromnitrobenzol (Wheeler u. Mac Farland) 32. — Derivv. d. o-Benzoësäuresulfinids (Eckenroth u. Koerppen) 271. — Darst. d. s-Tribrombenzoës. aus s-Tribromanilin (Wegscheider) 272. — Die isomeren Chloride d. p-Nitro-o-sulfobenzoës. (Remsen u. Gray) 272. — Sacchareïne (Monnet u. Koetschet) 521. — Jodosobenzoës. (Kretzer) 744. — Kondensationsprodd, d. Saccharins mit d. Phenolen (Sisley) 847. — Esterifizierungsgeschwindigkeit der monosubstituierten Benzoëss. (Kellas) 1070. — Esterbildg. einfach substituierter Benzoëss. (Meyer) 1072.
p-Xylylessigs. oder Dimethyl-1.4-phenetylsäuren-2 (Guerbet) 411.
Phenylglycerinss. (Plöchl u. Mayer) 350.
Derivv. d. p-Oxybenzoës. und Aniss. (Auwers) 273. — Acetsalicyls. (Bialobrzeski und Nencki) 480. — Kondensationsprodd. des Chlorals mit d. alkylierten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern (Fritsch) 583. — Darst. von Chloriden substituierter Salicylss. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 653*. 654*. — Darst. von Salicylessigs. (Limbach) 1016*.
Darst. von Vanillin durch Elektrolyse (v. Heyden, Nachf.) 454*. — Darst. von Vanillin aus Eugenol (Pum) 454*. — Trennung d. Vanillins von m-Methoxysalicylaldehyd (Soc. Chim. des Usines du Rhône etc.) 686*. — Darst. v. Vanillin aus Protokatechualdehydkohlensäuremethylester (Soc. Chim. des Usines du Rhône etc.) 1016*. — Darst. von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol (Haarmann und Reimer) 1160*.
Einw. von Diamidotetramethylbenzhydrol auf p- und m-Sulfanils. (Suais) 27.
Die norhemipinsauren Salze u. meine Krystallwasser-Theorie (Salzer) 33.
Darst. einer alkalilöslichen Benzoylverb. d. Gallussäureanhydrids (Farbenfabriken) 509*. — Darst. von Tribenzoylgalluss. (Chem. Fab. Landshoff & Meyer) 1064*.
Verh. d. Gerbss. u. Gerbextrakten gegen Jodquecksilberchlorid (Boettinger) 274. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin u. Formaldehyd (Merck) 1063*.
Kaffeegerbs. (Cazeneuve u. Laddon) 351. — Sogen. Kaffeegerbs. (Kunz Krause) 351. — Gelbfarbstoffe in verschiedenen Gerbmaterialien (Perkin) 1047. — Chemie d. sog. Gerbss. (Kunz-Krause) 1176.
Diphenylacetessigester (Volhard) 38. — Einige Ketonäther (Collet) 585. — Darst. von Phenylessigester (Wislicenus) 585. — Anisoylacetessigester (Schoonjans) 616.
Konst. d. komplexen Ester der Phtal- und Bernsteins. (Rogow) 275. — Anilide d. Phtals. (Rogow) 275. — Salze d. Phtalss. (Salzer) 275. — Phtalsäure- u. Bernsteinsäure-Eugenolester (Rogow) 482. — Dibromdimethyläther des Phenolphtaleïns (Grande) 663. — Hemipins. (Kirpal) 972. — Synthesen mittels o-Phtalyltetrachlorid (Haller u. Guyot) 973.

Amine. Amide, Azoverbindungen etc.

Einw. schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine (Bretschneider) 36. — o-Amidobenzylamine (Busch) 276. — Austausch v. Brom gegen Chlor in aromatischen Verbb. (Wegscheider) 615. —

N-Alkylhydroxylamine (Beckmann) 702. — N-Benzaldoxime der Fettreihe (Beckmann und Goetze) 703. — β-Anisylhydroxylamin (Beckmann u. König) 703. — β - Carbanilido - β - benzylhydroxylamin (Beckmann und Schönermark) 703. — β-Substituierte Hydroxylamine (Kjellin) 745. — Neue Bildungsweise d. Bisnitrosylbenzyle (Kjellin und Kuylenstjerna) 746. — Einw. von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und Konst. Bisnitrosylbenzyle (Kjellin) 747. — Trennung der Amine (Solonina) 848. — Azelaïnsäurenitril u. Nonomethylendiamin (Solonina) 848. — Die isomeren Carvylamine (Goldschmidt u. Fischer) 849. — Einw. von Chlorschwefel auf aromatische Amine (Edinger) 1142. — Krystallform d. Chloroplatinate d. Diamine (Le Bel) 1142.

Einw. v. PCl_5 auf Anilin nnd seine Salze (Gilpin) 37. — Verbb. von Metallsalzen mit d. Homologen d. Anilin und ihren Isomeren (Tombeck) 352. — Quecksilberanilin (Pesci) 482. — Additionsprod. v. Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester (Guthzeit) 483. — Diazotierung höher substituierter Aniline u. die ihnen entsprechenden Benzonitrile (Claus u. Wallbaum) 705. — Quecksilberverbb. organ. Basen (Pesci) 896. — Anilin u. Bromfettsäureester (Bischoff) 1047. — Bildg. v. Säureaniliden (Bischoff) 1048. — Anilin und Bromfettsäureamide (Bischoff) 1048. — Darst. v. Paraleukanilin (Kalb & Co.) 1064*. — Paratoluidin (Bischoff) 1143. — Orthotoluidin und Metatoluidin (Bischoff) 1143. — Metaxylidin (Bischoff) 1144.

Einw. v. Formaldehyd auf p-Phenetidin u. p-Anisidin (Goldschmidt) 38. — Isoxazolone (Uhlenhuth) 39. — Äthylidendiphenamin (Eibner) 279. — Umlagerung v. Sulfonss. (Bamberger u. Kunz) 1049. — Alphylierte und alkylierte Hydroxylamine (Bamberger u. Renauld) 1050. — Umlagerung bromierter Diazoniumchloride in chlorierte Diazoniumbromide (Hantzsch) 1051. — Verwandlung von Nitrosohydroxylaminen in untersalpetrige Säure (Hantzsch) 1053.

Kaliumpercarbonat u. Oxydation d. Leukobase u. Akridingelbs (Lymn) 279. — Trennung d. Dehydrothio-p-toluidin- v. d. Primulinsulfos. (Kalle & Co.) 455*. — Phtalylgrün (Haller und Guyot) 547. — Neue substantive schwefelhaltige Farbstoffe (Vidal) 747. — Die beiden Methyltrichlorpurine (Fischer) 750. — Bismarckbraun (Täuber und Walder) 850; (Möhlau und Meyer) 1020. — Bildung der Azofarbstoffe (Goldschmidt und Buss) 850. — Trimethylen-p-tolyldiamin und γ-Jodpropylamin (Fränkel) 1144.

Säureamide (Hantzsch) 280. — Leitfähigkeit des Nitramids (Baur) 281. — Konst. Nitramids (Thiele) 282. — Nitramid (Hantzsch) 283. — Hydrobenzamid, Amarin, Lophin (Delépine) 523. 973. — Bildg. v. Diacetanilid (Young) 548. — Halogenadditionsprodd. der Anilide (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586. — Anilidbildung (Goldschmidt u. Wachs) 1146. — Einw. v. Salpeters. auf die Amide d. Benzoës., Phenylessigs. und Phenylpropions. (Taverne) 1146.

Nichtexistenz v. 4-Methenylphenyl-p-tolylamidinen (Wheeler) 284. — Amidierte Amidine (Lauth) 285. — Einw. von Benzoylchlorid auf monosubstituierte o-Diamine (Muttelet) 483. 973. — Gemischte Amidine (von Pechmann) 484; (v. Pechmann u. Heinze) 485. — Isomere Amidine (Walther) 486. — Neue Gruppe v. Amidinen (Muttelet) 548.

Darst. hexahydrierter Benzylamincarbonss. (Einhorn) 158*. — Derivv. der Anthranils. (Rupe) 285. — Amidine d. Anthranilss. (Kowalski u. Niementowski) 286. — Einw. v. Chlor auf o-Amidophenole u. o-Diamine (Zincke) 287. — Einw. v. Chlor auf o-Amido-p-kresol u. o-Toluylendiamin (Bergmann u. Francke) 288. — Einw. von Chlor auf Trichlor-o-Diamidotoluol (Prenntzell) 290. — Einw. v. Chlor auf m-o-Amidooxy-m-xylol und o-Diamido-m-xylol (Francke) 291. — Einw. von Chlor auf o-Diamidopseudocumol (Hodes) 292. — Nitrosubstituierte Hydroxamss. (Holleman) 486. — Darst. von acetsulfanilsaurem Natrium in reinem Zustand (Hoffmann, La Roche & Co.) 687*. — Derivv. der p-Amidophenoxylessigs. (Howard) 851*.

o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid (Piutti) 292. 752. — Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- u. Nitrosazimidoverbb. (Willgerodt) 293. — Bildg. d. Pyrimidone (Wolf) 352. — Benzylimide der Äpfels. (Ladenburg und Herz) 353. — Einw. v. Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid (Mac Coy) 411. — Umlagerung der Oximidoverbb. (Beckmann) 587. — Einw. v. Hydrazin auf die Imidoäther (Pinner) 752. 944. 978. — Cumenylimidoäther (Flatow) 756. Einw. von Hydrazin auf Cumenylimidäther (Colman) 757.

Das Nitril d. p-Chlorbenzoës. (van Scherpenzeel) 294. — Einw. v. Diacetonitril auf Aldehyde (Mohr) 946.

Saure Diazoniumchloride (Hantzsch) 102. — Halogenisierte Diazoniumchloride (Hirsch) 102. — Diazoss. (Bamberger) 103. — Die neuesten Arbeiten v. Hantzsch (Blomstrand) 105. — Einw. v. Alkoholen auf a-m-Diazoxylolsulfons. (Shober und

Kiefer) 294. — Diazoamidoverbindungen (Hantzsch und Perkin) 295. — Wanderung von Diazogruppen (Hantzsch und Perkin) 296. — Struktur d. Hexahydrobenzols (Kižner) 345. — Überführung d. Phenyl-phenazoniums in Phenosafranin (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 352. — Einw. von p-Diazotoluolnitrat und -sulfat auf Methylalkohol (Chamberlain) 413. — Einw. d. Salze d. Nitrodiazobenzole u. d. Diazobenzoëss. auf Methylalkohol (Weida) 414. — Einw. von Methylalkohol auf o-Diazotoluolsulfat (Bromwell) 415. — Einw. v. K_2O_2 auf o-Methoxysulfaminbenzoës. (Walker) 415. — Darst. v. naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzolen (Fab. de Prod. Chim. etc.) 454*; (Becker) 454*. — Darsl. v. Salzen der Tetrazoverbb. der Diphenylreihe mit β-Naphtoltrisulfoss. (Farbenfabriken) 456*. — Diazoisomeriefrage (Blomstrand) 487. — Isomere Diazoamidoverbb. (Walther) 487. — Derivv. v. Phenetolazophenolen (Hewitt, Moore u. Pitt) 549. — Elektrochem. Einführung v. Hydroxylgruppen in d. Azobenzol (Heilpern) 588. — Copulation d. Diazoderivv. mit d. Phenolen (Gassmann u. George) 588. — Tetrazotss., Oxy- und Dioxytetrazotss. (Lossen) 948. 1020. 1022. — Benzenyldioxytetrazots. (Lossen u. Groneberg) 949. — p-Tolenyldioxytetrazots. (Lossen etc.) 949. — β-Naphtenyldioxytetrazots. (Lossen) 950. — Phenylglykolenyl- und Phenylglyoxenyldioxytetrazots. (Lossen und Bogdahn) 950. — Zers. d. p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums durch Salzs. (Lossen und Hess) 950. — Darst. haltbarer Diazoverbb. für Druckfarben (Kinzlberger & Co.) 1016*. — Benzenyloxytetrazots. (Lossen u. Fuchs) 1020. — Phenylglykolenyloxytetrazots. (Lossen u. Bogdahn) 1021. — Phenäthenyloxytetrazots. (Lossen u. Kammer) 1021. — p-Tolenyloxytetrazots. (Lossen u. Schneider) 1021. — p-Tolenyltetrazots. (Lossen und Kirschnick) 1022. — Anisenyltetrazots. (Lossen u. Colman) 1022. — Benzenyltetrazots. (Lossen u. Statius) 1022. — Diazotierung aromatischer Verbb. (Biginelli) 1147.

Isoxazolone (Schiff u. Viciani) 105. 664. — Bildungsweise von Isoxazolinderivv. aus Ketoaldehyden und Isonitrosoketonen (Scholl) 106. — 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim (Scholl und Baumann) 108. — Das m-, bezw. p-Amido-α-methylbenzimidazol (Gallinek) 758. — Reduktions- u. Oxydationsverss. am α-μ-Dimethyloxazol (Oesterreich) 1023. — Phenyltriazole (Cleve) 1148. — Laurent's Amaron (Snape u. Brooke) 111.

Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung (Feist) 759. — Methyldioxytriazin (Ostrogovich) 897. — Einw. v. Basen auf Aposafranin (Fischer u. Giesen) 1149.

Unsymmetrische Phenylhydrazinverbb. (Rupe und Všetečka) 111. — Einw. von Chloralhydrat auf Phenylhydrazin (Causse) 111. 297. — Phenylhydrazone d. Aldehyde (Fischer) 112. — Ditriazolverbb. aus d. Cyanphenylhydrazin und aus d. Cyanhydrazin (Rinman) 112. — Formylphenylhydrazon (Bamberger) 113. — Verbb. d. Phenylhydrazins mit den Metallchloriden (Ville u. Moitessier) 113. — Verb. v. Phenylhydrazin mit Metallbromiden (Moitessier) 297. — Verbb. d. Phenylhydrazins mit Metalljodiden (Moitessier) 354. — Verbb. des Phenylhydrazins mit Metallnitraten (Moitessier) 524. — Verbb. v. Hydrazin mit Quecksilbersalzen (Hofmann und Marburg) 852. — Isomerie d. Oxydationsprodd. d. Hydrazone (Minunni) 897. — Derivate des α-Benzylphenylhydrazons (Minunni) 898. — Konst. d. Dehydrobenzalphenylhydrazons etc. (Minunni) 899. — Einw. von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R.Ch : Ch.CO.Ch : Ch.R (Minunni) 900. — Einw. v. Säurechloriden auf Hydrotetrazone (Minunni) 901. — Glyoxalosazon aus Formaldehyd (v. Pechmann) 1176. — Verbb. von Metallacetaten mit Phenylhydrazin (Moitessier) 1177.

Umlagerung d. Oxime durch gewisse Metallsalze (Comstock) 297.

Kohlensäurederivate.

Neue symmetrische aromatische Harnstoffe (Cazeneuve u. Moreau) 113. — Pentaphenylbiguanid (Schall) 113.

Cyanverbindungen.

Kondensation von Säureestern u. Cyaniden mittels Natriumäthylats (Walther und Schickler) 114. — Diazocyanide u. Diazoniumcyaniddoppelsalze (Hantzsch und Danziger) 1177. — Additionsprodd. von Azo- u. Diazokörpern mit Benzolsulfins. (Hantzsch u. Glogauer) 1180.

Styrolgruppe.

App. für Löslichkeitsbest. in siedenden Fll. (Göckel) 401.

Umkehrbare Umwandlung des Styrols im m-Styrol durch Wärme (Lemoine) 1024.

Darst. der α-Methylzimmts. Daïn) 348. — Synthese v. Cumaron u. Cumaronderivv. aus Phenoxylacetalen (Stoermer) 355. — Weitere Synthese v. Cumaronderivaten (Stoermer) 358. — Stereoisomere d. Phenylzimmts. (Bakunin) 663. — Stereoisomere d. Phenylnitrozimmtss. (Bakunin) 662.

Cumarin (Reychler) 117. — m-Dioxy-β-phenylcumarin (Bruni) 488. — Nitrierung d. Cumarons (Stoermer u. Richter) 853.
Derivv. d. Eugenols (Pond u. Beers) 1182.

Diphenylgruppe.

Einw. v. Aluminiumchlorid auf d. Chloride v. Carbodiphenylimid (Mac Coy) 117. — Die salzsauren Salze d. Diphenyloxäthylaminbasen (Erlenmeyer jr.) 298. — Bildung d. Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd (Erlenmeyer jr.) 298. — Spaltung d. Isohydrobenzoins in optisch-aktive Komponenten (Erlenmeyer jr.) 299. — Isomeres Diphenylendisulfid (Genvresse) 299.
Einw. v. Bromdiphenylmethan auf Natriumacetessigester (Henderson u. Parker) 118. 488.
Das zweite Stilben (Otto u. Stoffel) 488.
Transformation d. Paranitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine (Prud'homme) 416. — Einw. d. Salpeters. auf Triphenylmethane (Smith) 589. — Tetraphenylmethan (Gomberg) 853.
Benzoylpropions. (Klobb) 300.
Sulfos. d. Dimethylamidobenzoylbenzoës. (Haller u. Guyot) 300.
Eine Isomere d. Triphenylakryls. u. Umwandlung dieser in jene (Meyer u. Weil) 118.
Derivv. d. Benzophenons (Bartolotti) 664. — Hexahydrobenzophenon (Meyer und Scharvin) 759.
Ketocumaran (Friedländer und Neudörfer) 118.
Das 3'4'-Dioxybenzalindandion (v. Kostanecki) 119. — Monooxybenzalindandione (v. Kostanecki u. Laczkowski) 853. — Ketone d. Phloroglucinreihe (Friedländer u. Schnell) 854.

Indolgruppe.

Einw. von Äthyljodid auf α-Methylindol (Ciamician u. Plancher) 120. — Indolinone (Brunner) 1024.
Trimethyloxyindolin (Piccinini) 120.
Einige Eigenschaften des Indigcarmins (Bourquelot) 417.

Terpene und Campher.

Terpene u. ätherische Öle (Wallach) 121. — Rechtslicarhodol (Barbier und Léser) 300. — Oxydation v. Fenchon (Gardner u. Cockburn) 301. — Einw. von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole d. Terpenreihe (Ginsberg) 417. — Geschichte d. Terpinhydrats u. Sobrerols (Ginsberg) 419. — Cis-trans-Isomerie in der Terpenreihe (Ginsberg) 420. — Einw. v. Schwefels. auf Linksterebenthen (Bouchardat u. Lafont) 488. — Darst. eines neuen Terpenalkohols (Heine & Co.) 1063*.
Einw. v. Äthyloxalat auf Campher (Tingle) 122. — Darst. eines Oxycamphers (Farbwerke) 157*. — Optische Inversion des Camphers (Kipping u. Pope) 301. 590. — Derivv. d. Camphers. (Kipping und Pope) 302. 590. — Höhere Homologe d. Camphermononitrils (Haller u. Minguin) 303. — Darst. v. Camphenol aus Campher (Marsh u. Gardner) 303. — Monobromcampher (Moureu) 303. — Isolaurons. (Blanc) 304. — Konst. d. Camphersäure (Balbiano) 489. 901. — Einw. von salpetriger Säure auf Campheroxim (Angeli) 490. — Oxydierende Wirkg. d. α-Monochlorcamphers (Vittenet) 524. — δ-Ketopins. u. Camphoyls. (Gilles u. Renwick) 549. — Stereoisomere Derivv. d. Camphers (Lowry) 550. — Menthon (Oddo) 759. — Einige Substanzen d. Camphergruppe (Oddo) 761. — Campheroxim (Forster) 761. — Konst. des Camphers (Bouveault) 855. — Cis- und trans-Isomerie bei Laktonen (Baeyer u. Villiger) 857. — Darst. von Campher in Pulverform (Schmidt) 968*.
Menthoglykol (Barbier u. Léser) 304.

Naphtalingruppe.

Derivv. des Dioxynaphtalins (Nietzki und Knapp) 124. — Sulfonketone d. Naphtalinreihe (Troeger u. Bolm) 125. — Methyl- und Dimethylamid der Naphtalinsulfons. (Schey) 490. — Umwandlung d. Chlornaphtalindisulfonss. in Dichlornaphtalinsulfonss. (Armstrong u. Wynne) 551. — Darst. d. Nitronaphtalinen (Krug u. Blomén) 551. — Umwandlung v. 1 : 1'- in 1 : 4'-Dichlornaphtalin (Armstrong u. Wynne) 553. — Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf Äthylnaphtol in Ggw. von $AlCl_3$ (Rousset) 799. — Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf Diphenyl in Ggw. von $AlCl_3$ (Rousset) 799. — Die Perkin'sche Rk., angewendet auf einige Aldehyde d. Naphtalinreihe (Rousset) 800.
α- u. β-Naphtol (Leger) 126. — Sulfoss. d. α-Naphtols (Friedländer u. Taussig) 305. — Darst. v. Diamidonaphtolsulfosäuren (Farbwerke) 455*. — Darst. von m-Diamidonaphtolsulfoss. (Kalle & Co.) 456*. — Darst. v. Salzen v. Diazo- u. Tetrazoverbb. mit β-Naphtolsulfoss. (Farbenfabriken) 1062*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos. u. Paraaldehyd (Froelich) 1064*.
Azochinone (Kehrmann u. Goldenberg) 857. — Nitro- und Aminoderivv. des Phenonaphtoxazons (Kehrmann u. Gauhe) 858. — Di-β-naphtochinonoxyd (Wichelhaus) 1026.

Darst. v. Amidonaphtonitrilen u. Amidonaphtoëss. (Cassella & Co.) 968*. Naphtoketocumaran (Ullmann) 307. Darst. von α-Naphtylamindisulfos. aus α-Nitronaphtalin u. schwefligsauren Salzen (Farbwerke) 455*. — Darst. v. m-Naphtylendiaminderivv. (Kalle & Co.) 1167*.

Phenanthren, Anthracen etc.

Veratrylendiamin (Moureu) 421. 800. — Phenanthron (Japp u. Findlay) 1072.
Symmetrisches Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol d. entsprechenden Oxyanthranols (Haller und Guyot) 591.
1-Derivv. d. Anthrachinons u. Anthracens (Graebe u. Blumenfeld) 126. — Nitroverbb. d. Anthragallols (Bamberger und Böck) 617.

Pyridingruppe.

Oxydationsprodd. v. α'-γ-Dimethyl-α-chlorpyridin (Aston u. Collie) 127. — Loipons. und Hexahydrocinchomerons. (Koenigs) 127. — Derivv. d. Merochinens und der Cincholoipons. (Koenigs) 128. — Esterifizierung d. α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (Rint) 308. Pyrimidine (Ruhemann und Hemmy) 309. — α-α'-Diphenylpyridin--piperidin (Paal und Demeler) 310. — Metallverbb. d. Pyridins u. die Elektrolyse des Pyridins (Pincussohn) 311. — Piperonylpikolin (Thiemich) 358. — Derivate d. Piperazins (Herz) 359. — Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung (Ladenburg) 360. — Bildung einiger Nitro- u. Amidohydroxypikoline (Lapworth u. Collie) 490. 593. — Haloide u. Superhaloide d. Pyridins (Trowbridge u. Diehl) 591. — Synthesen v. Pyridinverbb. (Guareschi) 664. — β-Toluylpikolins. u. β-Tolylpyridylketon (Just) 763. — Glucosine (Tanret) 800. — Chlorhydrate d. Glucosamins (Tanret) 801. — Dicarboxylgtutakonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861. — Metallverbb. d. Pyridins u. Elektrolyse des Pyridins (Reitzenstein) 862. — Diacetyllutidin (Scholtz) 1027.

Chinolingruppe.

Verbb. d. Pyridins, d. Piperidins und des Chinolins mit den Metallsalzen (Varet) 129. — Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf Chinaldin (Wislicenus) 312. — Einw. v. Gerb- u. Gallussäure auf d. Chinolinbasen (Oechsner de Coninck) 421. — Loretin (Claus u. Baumann) 491. — p-Oxychinolin-ana-sulfons. (Claus und Kaufmann) 493. — Methylloretin und Lorenit (Claus und Kaufmann) 493. — Darst. von Acetophenonoxychinolinen (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 656*. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin uud Tetrahydroisochinolin (Maass u. Wolffenstein) 1026.

Weniger bekannte Körper.

Digitalisfrage (Kiliani) 764. — Citrazins. (Sell u. Dootson) 765. — Periploca graeca (Lehmann) 129. — Apiin und Apigenin (Perkin) 312. 495. — Rhamnazin (Perkin u. Martin) 318. 495. — Glykoside d. Wurzel v. Helleborus niger: Helleboreïn u. Helleborin (Thaeter) 764. — Ein phosphorhaltiger Pflanzenbestandteil, welchen bei d. Spaltung Inosit liefert (Winterstein) 1074. — Sinigrin (Gadamer) 1074. — Sinalbin (Gadamer) 1074. — Sinapin (Gadamer) 1074. — Sinapins. (Gadamer) 1075. — Das Salicin u. seine Derivv. (Schmidt) 1075. — Halogensubstitutionsprodd. d. Salicins u. seiner Derivv. (Visser) 1075.
Dioscorin (Schütte) 130. — Pilocarpin u. Pilocarpidin (Petit u. Polonovski) 131. — Konst. d. Chinaalkaloide (Gassmann) 132. — Löslichkeit d. Ecgonins (Oechsner de Coninck) 132. — Äthylpropylpiperidoniumjodid (de Brereton Evans) 132. — Corydalin (Dobbie, Marsden) 133. 313. — Cuskhygrinhydrat (Liebermann u. Giesel) 134. — Darst. eines p-Oxypiperidincarbonsäurederivats aus Tropinon (Chem. Fab. auf Aktien) 157*. — Darst. v. Benzylmorphin (Merck) 158*. — Neue Goldsalze d. Solanumalkaloide (Jowett) 313. 495. — Die Alkaloide v. Lupinus albus (Soldaini) 313. 767. — Einige Eigenschaften d. Caffeïns (Tassilly) 313. — Thebaïn (Freund) 314. — Alkaloide der Lupinensamen (Schmidt) 360. 554. — Lupinin u. Lupinidin d. gelben Lupine (Berend) 360. — Isomerie d. Pilocarpidins mit d. Pilocarpin (Petit u. Polonovski) 361. — Gegenwärtiger Stand d. Hyoscin-Scopolaminfrage (Merck) 362. — Abkömmlinge d. Isonarcotins (Bandow) 495. — Alkaloide d. perennierenden Lupine (Gerhard) 554. — Carpaïn (Van Rijn) 554. — Alkaloide d. schwarzen Lupine (Gerhard) 554. — Alkaloide d. Samen v. Lup. affinis, Lup. albo-coccineus, Lup. Cruikshanksi, Lup. Moritzinans, Lup. mutabilis, Lup. pubescens (Gerhard) 554. — Einw. d. galvanischen Stromes auf einige Alkaloide (Pommerehne) 555. — Cytisin (Lammers) 555. — Holocain (Kennert) 556. — Einw. v. Bromacetophenon auf Strychnin (Rumpel) 556. — Ein neues Alkaloid (Battandier u. Malosse) 593. — Darst. acidylierter γ-Oxypiperidin- u. acidylierter n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonss. (Chem

Fab. auf Aktien) 654*. — Darst. von Acidyl-γ-oxypiperidin- u. Acidyl-n-alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureester (Chem. Fab. auf Aktien) 655*. — Darst. von Codeïn (Farbenfabriken) 656*. — Verb. v. Codeïn u. Morphin zur reinen Schwefels. (Sergejeff) 664. — Best. d. Alkyls am Stickstoff (Herzig u. Meyer) 767. — Alkaloide d. gelben Lupine (Ritthausen) 767. — Umlagerung d. Cinchonins durch Säuren (Skraup) 767. — β-Benzoylisonicotins. (Freund) 768. — Jodmethylate d. Nicotins (Pictet u. Genequand) 862. — Doppelchloride d. Cinchonamins (Boutroux u. Genvresse) 950. — Darst. d. Chlorkohlensäureäthers d. Cinchonidins (Ver. Chininfab. Zimmer & Co.) 1064*. — Die stickstofffreien Spaltungsprodd. d. Morphins (Vongerichten) 1183. — Harmin u. Harmalin (Fischer) 1184. — Lösliche Verb. d. Hydrastins mit Monocalciumphosphat (Norton u. Newman) 1186.

Proteïde v. Vigna Catjang (Osborne und Campbell) 318. — Proteïde d. weifshülsigen Adzuki-Bohnen (Osborne und Campbell) 318. — Einfl. kleiner Säuremengen auf d. Löslichkeit d. Globulins in Salzlsgg. (Osborne u. Campbell) 318. — Die Proteïde d. Sonnenblumensamens (Osborne u. Campbell) 318. — Klassifikation d. Proteïnstoffe 825. — Jodderivv. v. Eiweifskörpern (Liebrecht) 901. — Einw. d. Halogene auf Eiweifs (Hopkins) 902. — Darst. v. jod- u. bromhaltigen Eiweifskörpern (Röhmann u. Liebrecht) 968*. — Gewinnung v. Eiweifssubstanzen (Finkler) 1015*. — Klassifikation der Proteïnstoffe (Chittenden) 1075.

Zus. d. flüchtigen Öles v. Monarda fistulosa (Kremers) 41; (Melzner u. Kremers) 41. — Zus. d. Öles v. Monarda Punctata (Schumann u. Kremers) 42. — Sassafrasöl (Power u. Kleber) 42. — Gewinnung d. Blumenriechstoffe (Passy) 43. — Petits-grain-öl (Passy) 134. — Aromatische Bestandteile d. Sellerieöls (Ciamician u. Silber) 318. 1187. — Sedanons. (Ciamician u. Silber) 320. — Sedanons. u. Sedanolid (Ciamician u. Silber) 362. — Isomerisation d. Dihydrocarvons in Carvenon (Kondakoff u. Gorbunoff) 862. — Fenchelöl (Tardy) 422. — Unterss. über d. Bestandteile d. Rosenöls u. verwandter ätherischer Öle (Erdmann) 706. — Charakteristische Derivv. d. Rhodinols $C_{10}H_{17}OH$ (Erdmann u. Huth) 706. — Darst. u. Eigenschaften d. reinen Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$ (Erdmann) 706. — Vork. u. Nachw. d. Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$ in ätherischen Ölen (Erdmann u. Huth) 707. — Bemerkungen zu d. vorstehenden Abhandlungen (Erdmann) 708. — Darst. d. Mentholcarbonats (Erdmann) 708. — Nelkenöl (Erdmann) 951. — Ätherisches Öl d. Angosturarinde (Beckurts u. Tröger) 951. 1076. — Bericht üb. äther. Öle (Schimmel & Co.) 1076. — Die äther. Öle u. natürl. u. künstl. Riechstoffe (Gerber) 1186.

Überwallungsharze (Bamberger u. Landsiedl) 975.

Cochenillefarbstoff (Liebermann u. Voswinckel) 496. — Zus. d. Curcumins (Ciamician u. Silber) 498. — Carmins. (v. Miller u. Rohde) 498. — Einw. von Chlorphosphor aus Rosinden u. Aposafranon (Fischer u. Hepp) 768. — Bixin (Zwick) 769.

Aloïne (Léger) 524. — Konst. d. Oxysantonins (Lo Monaco) 665. — Cantharidin (Meyer) 770.

Die würzenden Bestandteile v. Capsicum annuum L. u. Capsicum fastigiatum Bl. 593.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Einw. v. alkohol. Kaliumsulfid u. alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dimbromsubstitute von Sulfonen (Tröger) 952. — Darst. v. Tetranitrodiphenylsulfid 1167*.

Metallorganische.

Thioorganische Verbb. d. Arsens (Tarugi) 770.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Organische, an Mangan reiche Verb. im Holzgewebe (Guérin) 594. — Zuckergehalt einiger tropischen Früchte (Geerligs) 771. — Die in Roggen, Gerste u. Weizen in verschiedenen Entwicklungsstadien auftretenden Kohlehydrate 863. — Einige Substanzen im Stamme d. Bäume (Storer) 902. — Die Kohlehydrate d. Gerste (Cross u. Bevan) 1028. — Die Kohlehydrate d. Getreidestrohes (Warington u. Cross) 1028. — Chem. Charakteristik d. Holzkörpers d. Eiche (Metzger) 1151.

Flechtenstoffe (Hesse) 771; (Zopf) 958. —

Gewinnung wichtiger, organ. Prodd. aus Tang (Krefting) 1054.
Einige Substanzen aus Sesamöl (Villavecchia u. Fabris) 772. — Paraguayisches Mocayaöl (de Negri u. Fabrice) 1054.
Sitosterin (Burián) 1028. — Vork. von Phloroglucin in die Pflanzen (Moeller) 1151.
Protoplasma (Loew) 594. — Proteïde der Maissamen (Osborne) 594. — Käselab v. Carthamus tinctorius (Giacosa) 1054.
Chlorophyll (Stoklasa) 43. — Spektrum d. Chlorophylle (Étard) 207.
Rolle d. Gerbstoffe in d. Pflanzen (Gerber) 43.
Die wirks. Bestandteile einiger Aroïdeen (Chauliaguet, Hétert u. Heim) 363. — Amygdalin u. Emulsin in d. Samen gewisser Pomaceen (Lutz) 1054.
Gehalt an Eisen in d. Asche v. Trapa natans (Thoms) 956.
Zus. d. Bohnen, Linsen u. Erbsen (Balland) 499. — Zus. d. Samen v. Runkelrüben (Devarda) 1029.

Pflanzenphysiologie.

Oxydierende Wrkg. d. Manganosalze und Konst. d. Oxydasen (Bertrand) 177. 595. — Existenz d. Proteïnkörpers v. Bertrand (de Rey-Pailhade) 595. — Zers. d. Eiweifsstoffe u. Bildg. d. Asparagins und Glutamins in Keimpflanzen (Schulze) 773. — Einw. d. Formaldehyds auf die Keimung (Windisch) 956. — Ein stickstoffhaltiger Bestandteil d. Keimpflanzen v. Ricinus communis (Schulze) 1029. — Molekulargew. d. löslichen Substanz in keimenden Samen (Maquenne) 1054.
Reifung d. Früchte (Gerber) 43. — Zucker- u. Stärkebildg. in Gerste u. Malz (Grüss) 363. 665. 903. — Die flüchtige, reduzierende Substanz d. grünen Pflanzenteile (Curtius u. Reinke) 364. — Die Knollen d. Orchideen (Leclerc du Sablon) 499. — Zucker- u. Stärkebildg. in Gerste und Malz (Reinitzer) 903. — Umwandlung v. Zuckersubstanzen in Öl in d. Oliven (Gerber) 1152.
Die osmotischen Eigenschaften d. Zelle (Loew) 774. — Wichtige Funktion der Blätter (Suzuki) 864.
Giftige Wrkg. v. Ammoniumsalzen auf Pflanzen (Takabayashi) 864. — Verh. v. aktivem Albumin als Reservestoff während d. Winters u. Frühlings (Suzuki) 865. — Physiolog. Wrkg. v. neutralem Natriumsulfit auf Phanerogamen (Negami) 865.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Die reduzierenden Stoffe d. Blutes (Henriques) 365. — Best. d. osmotischen Spannkraft d. Blutserums (Hamburger) 365. — Salze d. menschlichen Blutserums (Coenen) 422. — Zus. d. Hämins und Hämatins (Bialobrzeski) 595. — Spontane Blutsedimentierung (Biernacki) 774. — Hämoglobingehalt d. Blutes in grofsen Höhen (Giacosa) 774. — Spermatozoen (Mathews) 778. — Quantitative Analyse d. Blutes (Abderhalden) 1030. — Salzsaures Hämin (Rosenfeld) 1153.
Das Lecithin in d. Renalstrumen 1031.
Spaltungsprod. d. Gallenfarbstoffes, die Biliverdins. (Küster) 903. — Neue Gallenfarbstoffe (Dastre u. Floresco) 1055.
Spontanemulgierung v. fetten Ölen (Loewenthal) 619.
Sogenanntes tierisches Gummi (Folin) 775.
Kohlehydratgruppe in d. Leukonucleïn (Bang) 44. — Proteïde d. Lupinen-Samen (Osborne u. Campbell) 207. — Einw. v. Jod auf Eiweifskörper (Lépinois) 208. — Spaltung d. Caseïnogens d. Kuhmilch durch Aussalzung (Storch) 366. — Zers. d. Elastins durch anaerobe Mikroorganimen (Zogà) 366. — Hühnereiweifs (Dieterich) 422. — Leim aus weifsem Gewebe (Van Name) 595. — Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine (Panormoff) 595. 865. — Spez. Drehung d. β-Glutins (Framm) 775. — Lecithingehalt einiger Pflanzensamen u. Ölkuchen (Schulze) 1031.
Coleopterin (Griffiths) 366.
Mineralstoffgehalt d. Vogelknochen (Düring) 776. — Schwefelsäuregehalt in d. Knochenasche (Mörner) 776.
Ggw. v. organ. Chlor im normalen Harn (Vitali) 44. — Optische Analyse d. Harne (Landolph) 499. — Ein bisher unbekannter normaler Harnbestandteil, die Oxyporteïns. (Bondzyński u. Gottlieb) 619. — Alkaptonss. (Huppert) 776. — Xanthinstoffe aus Harns. (Sundwik) 776. — Kynurens. (Solomin) 777. — Urobilin im normalen Harn (Saillet) 865. — Der unter d. Namen „Oxyproteïns." beschriebene Harnbestandteile (Toepfer) 956. — Zuckergehalt d. normalen Harnes (Breul) 1153. — Harnsäureausscheidung (Leber) 1154. Uroprots. (Cloetta) 1154.
Colostrummilch (Deissmann) 1057. — Eiweifskörper d. Kuhmilch (Storch) 208. — Gerinnungsursache erhitzter Milch (Bardach) 208. — Eselsmilch (Schlossmann) 366. — Reichtum d. Milch an Mineralsubstanzen u. Erdalkaliphosphaten (Vaudin) 423. — Einfl. d. Individualität u. d. Fütterung auf d. Beschaffenheit d. Milchfettes (Bürki) 500. — Kryoskopie d. Milch u. d. Fll. d. Organismus (Ponsot) 596. 866. — Struktur d. Fettkügelchen in d. Kuhmich (Storch) 667. — Caseïnausfällung (Grützner) 777. — Phosphor

in d. Frauen- u. Kuhmilch (Stoklasa) 777. — Phosphorsaurer Kalk in d. Milch (Vaudin) 1056. — Erforschung d. Käsestoffs d. Milch (Lezé u. Fouard) 1056.
Stereorin (Flint) 777.
Jodgehalt d. Schilddrüsen (Oswald) 367. — Ggw. v. J. in d. Nebenschilddrüsen (Gley) 620. — Ein natürl. vorkommender Kieselsäureester (Drechsel) 666. — Mineralbestandteile d. menschlichen Organe (v. Moraczewski) 778. — Biolog. Geschichte d. Phosphate (Jolly) 1030. — Cerebrospinalflüssigkeit (Nawratzki) 1032. — Drehungs- u. Reduktionsvermögen d. Fleisches d. Fliegen (Landolph) 1154.

Tierphysiologie.

Ernährung mit Caseïnpräparaten (Brandenburg) 866. — Säuglingsfaeces (Blauberg) 957.
Blutveränderungen im Gebirge. Beitrag zur Pathologie d. Blutes (Meissen und Schröder) 208. — Einw. d. Lichtes auf d. Oxydation d. Farbstoffe d. Blutserums (Camus) 423. — Einw. d. Aalserums auf d. Koagulation d. Blutes (Delezenne) 423.
Erforschung d. stickstoffhaltigen Bestandteile d. menschlichen Urins (Camerer) 620. — Mikrochem. Erkennung d. Spermaflecken (Lecco) 957.
Oxydabilität in d. Oxals. (Giunti) 1032.
Spaltung d. Fette im Verdauungskanal (Harley) 44. — Das Sekret d. nüchternen Magens u. sein Verhältnis zur kontinuierlichen Saftsekretion (Gintl) 209. — Löslichkeitsverhältnisse d. Paracaseïns im künstl. Magensafte (Lindemann) 367. — Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal (Nuttall u. Thierfelder) 367. — Möglichkeit der Darmfäulnis zu beeinflussen (Eisenstadt) 424. — Ausscheidung v. Fleisch aus den menschlichen Exkrementen (Kermauner) 668. — Vegetabilien im menschlichen Kothe (Moeller) 668. — Verh. animalischer u. vegetabilischer Nahrungsmittel im Verdauungskanal (Hammerl, Kermauner, Moeller u. Prausnitz) 668. — Zus. des Kotes bei verschiedenartiger Ernährung (Prausnitz) 669. — Bakterien d. menschlichen Faeces (Hammerl) 669. — Resorption v. Eisen u. Synthese v. Hämoglobin (Gaule) 670. — Verh. d. Verdauungskanals unter verschiedenen Bedingungen (Gillespie) 778. — Spaltungsprodd. d. Eiweifses bei d. Verdauung (Fränkel) 866. — Die bei d. Trypsinverdauung aus d. Caseïn entstehenden Prodd. (Röhmann) 904. — Einw. verschiedener Körper auf d. Verdauungsfermente (Simons) 904.
Einfl. d. Kohlehydrate, d. Fettes u. d. Leims auf d. anorg. Stoffwechsel (Pugliese) 620. — Quelle d. Muskelkraft (Frentzel) 779. — Aceton als Stoffwechselprod. (Geelmuyden) 779. — Stoffverbrauch d. Hundes bei Muskelarbeit (Zuntz) 779. — Phosphorausscheidung bei Stoffwechselveress. mit Caseïn (Marcuse) 866. — Einfl. d. Schilddrüse auf d. Stoffwechsel (Schöndorff) 867.
Bildg. d. Hippurs. im tierischen Organismus (Pfeiffer u. Eber) 367. — Lokalisation d. Morphins im Organismus (Antheaume u. Mouneyrat) 868. — Glukogenese u. Thermogenese im Tierkörper (Berthelot) 596. — Übergang v. Nahrungsfetten in d. Milch (Winternitz) 620. — Fettbildg. aus Eiweifs bei d. Katze (Cremer) 780. — Entstehung d. Fettes aus Eiweifs (Pflüger) 780. — Assimilation d. Eisens (Häusermann) 1032.
Schilddrüsenfrage (Wormser) 209. — Biolog. Wrkg. d. Cotarnins (Marfori) 368. — Wirkg. einiger Gelsemininverbb. auf Kaltblüter (Ruth) 424. — Bedeutung gewisser Nucleopreteïde für d. oxydative Leistung d. Zelle (Spitzer) 424. — Wrkg. v. Salicylaldehyd, Salicylaldoxim u. Acetoxim (Modica) 500. — Einfl. d. Bors. auf d. Wrkg. d. Verdauungsfermente (Cripps) 500. — Eucain (Vinci) 597. — Chem. u. physiol. Wrkgg. d. Formaldehyds (Benedicenti) 620. — Wrkg. d. Antiseptica auf d. Substanz d. Muskeln (Riche) 670. 781. — Verh. verschiedener Zuckerarten im menschlichen Organismus (Voit) 867. — Physiolog. Wrkg. d. Chlorhydrate v. Dicamphanazin, Dicamphanhexanazin und Campheramin (Lo Monaco u. Oddo) 904.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Best. d. Wirkungswertes d. Labpräparate (Devarda) 45. — Oxydierende Substanzen in lebenden Wesen (Bourquelot) 45. — Alkoholische Gärung ohne Hefezellen (Buchner) 46. — Mitwrkg. d. Mangans bei den Oxydationen durch Lakkase (Bertrand) 47. 369. — Bildg. v. Palmitins. bei d. alkoholischen Gärung (Taverne) 48. — Entwicklung aromatischer Prinzipien durch alkoholische Gärung

(Jacquemin) 501. — Gärung in Mitteln mit festen Bestandteilen (Schloesing fils) 501. — Fortbestand d. Aktivität d. Labs bei hohen u. niederen Temperaturen (Caimus u. Gley) 621. — Octosporushefe (Beijerinck) 868. 1011. — Lakkase (Bertrand (868. — Ein ungeformter Eiweifskörper in d. Bierhefe (Will) 869. 1009. 1010. — Ändert sich das Volum einer Fl. infolge d. alkohol. Gärung? (Kosutany) 1010. — Diastatische Wrkg. auf Stärke (Mittelmeier) 1010. — Einw. d. Bierhefe auf Milch (Boullanger) 1011. — Enzyme (v. Moraczewski) 1187. — Chem. Beschaffenheit d. Diastase u. Vork. eines Arabans in d. Diastasepräparaten (Wróblewski) 1188*. — Gärungserscheinungen (Stavenhagen) 1188.

Bakteriologie u. Chemie d. Häringslake (Wehmer) 48. — Bakteriologie d. Brotes (Schrank) 48. — Essigbakterien (Henneberg) 49. — Best. v. Mikroben in d. Luft (Laptschinsky) 134. — Nitrosobakterium (Rullmann) 134. — Salpeterpilz (Stutzer u. Hartleb) 135. 502. 622. — Fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen (Bokorny) 136. 369. — Wichtige Bodenfermente für d. Landwirtschaft (Wiley) 136. — Erreger d. Reifung bei d. Emmenthaler Käse (v. Freudenreich) 137. 622. — Bakteriolog. Unterss. v. Milch u. Rahm (Russell) 138. — Die chem. Grundlagen d. Lehre v. d. Giftwrkg. u. Desinfektion (Krönig u. Paul) 369. — Reine Kultur v. einem Bacillus d. Kleiegärung (Wood u. Willcox) 370. — Kölbchen für Gipsblockkulturen (Schiönning) 501. — Sandplattenfilter (Schöfer) 621. — Bakteriolog. Unters. d. Bierwürze (Schengelidse) 621. — Neues Buttersäureferment (Curci) 621. — Physiologie u. Morphologie d. Essigsäurebakterien (Seifert) 622. 870. — Bildg. v. Amylalkohol bei d. industriellen Gärungsprozessen (Gentil) 622. — Bakteriolog. Wasserunters. (Dunham) 623. — Essigbakterien (Zeidler) 871. — Bakteriolog. Unters. d. Mineralquellen u. sein Verh. gg. Mikroben (Loew u. Takabayashi) 872. — Eine neue Kartoffelkrankheit (Frank) 872. — Die Zu- u. Abnahme v. Bakterien im Cheddar-Käse (Russell u. Weinzirl) 872. — Antiseptische Eigenschaften d. Holzrauches (Pasqualis) 1012. — Bakteriol. Unters. über d. Gärung d. frischen Grases (Emmerling) 1012. — Zers. von Fibrin durch Streptokokken (Emmerling) 1012. — Rk. d. Nährbodens auf d. Bakterienwachstum (Deelemann) 1013. — Butteraroma (Weigmann) 1013. — Das massenhafte Vork. von Eisenbakterien in den Thermen von Ikao (Miyoshi) 1014. — Schwefelrasenbildg. u. Schwefelbakterien (Miyoshi) 1014. — Prodd. d. Tuberculosebacillus (de Schweinitz u. Dorset) 1188. — Reifungsprozefs d. Käses (Jensen) 1189.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Geschichte der Grundwasserenteisenung (Grahn) 139. — Grundwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung d. Enteisenung (Thiem u. Fischer) 139. — Wasser zu filtrieren (Dünkelberg) 155*. — Best. d. festen Substanzen in d. Luft (Cohen) 209. — Vervollkommnung des Filtrationseffektes bei d. Zentralfiltration (Kabrhel) 209. — Darst. eines längere Zeit wirksam bleibenden Gemisches v. Magnesia und kohlensaurem Natron (Schroeder) 398*. — Vorrichtung zum Reinigen v. Fl. (Ebeling) 398*. — Reinigung v. Abwässern (Schmidt) 398*. — Vorrichtung zur Ergänzung des zu filtrierenden W. v. Filteranlagen (Kurth) 398*. — Klärmethoden für Kanlawässer (Marx) 425. — Desinfektion v. gröfseren Räumen mittels Formalin (Aronson) 425. — Analyse d. W. einer Austernfischerei (Cassal) 426. — Wasserfilter (Kohlmeyer) 606*. — Abwasserreinigung (Friedrich u. Glafs.) 607. — Chromatfabrik. (Wutzdorff) 1033. — Verfahren, die bei d. Verbrennung v. Kohlen auftretende schweflige Säure unschädlich zu machen (Pollacsek) 1082*. — Gewinnung v. in Abwässern in geringen Mengen vorhandenen Substanzen (Fritzsche) 1085*. — Desinfektionsmittel (Bermann) 1085*. — Behälter für lebende Wassertiere (v. Stieglitz) 1167*. — Darst. eines Kaffeeersatzmittels (Hyatt) 1168*.

Zus. d. Fleischextraktes (Bruylants) 140. — Verbreitung d. Mikroorganismen u. Zerstörung ihrer Keime (Tichborne) 140. — Untersuchungsmethoden von Fleischextrakt (Grünhut) 141. — Reinigung d. Milch (Backhaus u. Cronheim) 141. — Wassergehalt v. Rohkaffee (Niederstadt) 142. — Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandteile d. Kaffeesamen (Juckenack u. Hilger) 142. — Eisengehalt v. Pflanzen-

aschen (Niederstadt) 142. — Zus. gekochter Fische (William) 143. — Unterscheidung roher u. gekochter Milch (Ostertag) 143. — Abnorm zusammengesetzte, unverfälschte Vollmilch (Weller) 210. — Kupfer in Erbsen (Bodmer u. Moor) 427. — Kajmak (Zega) 525. — Fabrikation d. Butter unter Anw. elektiver Gärung (Besana) 526. — Unters. v. Malzkaffee (Kayser) 526. — Futterkartoffel (Coudon u. Bussard) 526. — Ätiologie des Ranzigwerdens der Fette (Mjöen) 526. — Beurteilung d. Malzbiere (Meyer) 526. — Vork. v. Alkohol in d. Milch (Weller) 527. — Nachw. d. Färbung v. Wurstwaren (Weller u. Riegel) 527. — Vork. schwerer Metalle im Käse (Allen) 527. — Apparat zum Sterilisieren u. Kühlen v. Fll. (v. Bühler) 536*. — Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Nahrungsmitteln (Boldt u. Vogel) 536*. — Darst. v. in Wasser klar löslichen Extrakten aus Kaffee, Thee, Maté (Alexander-Katz) 536*. — App. zum Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Fll. (Ramstedt) 536*. — Sterilisierapp. (Dierks u. Möllmann) 536*. — Konservierung von Gemüsen, Körner- u. Hülsenfrüchten (Dupont-Dennis) 558*. — App. zum Entbittern v. Lupinen (Maltzan u. Böcker) 558*. — Veränderung d. Eiweifsstoffe der Kuhmilch zwecks Darst. eines Kindernahrungsmittels (Backhaus) 558*. — Darst. v. Dotterkäse (Leuchs) 558. — Mehlschokoladen (Filsinger) 781. — Analyse d. künstl. gerösteten Kaffees (Coreil) 781. — Olivenöl (Canzoneri) 782. — Zus. d. italienischen Mehle (Fabris u. Severini) 782. — Conservierungs-Methoden u. Färbung v. Wurst- und Fleischwaren (Popp) 905. — Steigerung der Käseausbeute durch Anw. löslicher Kalksalze (Hillmann) 905. — Zus. v. Kartoffeln (Balland) 906. — Fälschungen in Deutschland (Reinsch) 907. — Entschuppen v. Fischen (Plath) 924*. — Frauenmilch (Dresdener Molkerei Gebr. Pfund) 924*. — Aufschliefsen v. gerösteten Kakaobohnen (Goedke) 924*. — Gefrierenlassen v. Fleisch (Brittin u. Glafs) 924*. — Trocknen v. Milch (Knoch) 924.* — Einpökeln v. Fleisch (Down) 924*. — Darst. v. Marzipan (Oetker) 925*. — Entfetten v. Haferkakao (Kasseler Haferkakaofabr. etc.) 925*. — Weizenkleieextrakt (Frischmuth) 1033. — Zus. d. Fleischextrakts (Denaeyer) 1034. — Aschengehalt v. Gewürzen (Rau) 1034. — Mischkaffee (Soltsien) 1035. — Marzipan (Soltsien) 1035. — Darst. v. Verdauungsfermentpräparaten aus tierischen Organen (Carnrick) 1085*.

Fälschungen in d. Ver. Staaten (Worcester) 143; in England (Cassal) 143; in Frankreich (Etievant) 144; in Deutschland (Fischer) 782. — Neue Fälschung d. Thee (Delaite u. Lonay) 783. — Fälschungen in Belgien (Petermann) 783. — Fälschungen verschiedener Art 784. — Fälschungen in Holland (Van Hamel, Ross und Harmens 784; (Lam) 907; in Frankreich 906; in Ungarn (Petermann) 908; in der Schweiz (Schaffer) 908.

VIII. Medizinische Chemie.

Desinfektionsmittel (Raspe) 155*. — Darst. eines Fermentes (Notkin) 157*. — Harnsäureausscheidung bei Leukocytose (Kühnau u. Weiss) 528. — Pyramidon (Filehne) 528. — Ausscheidung der stickstoffhaltigen Harnbestandteile beim Diabetes mellitus (Jacoby) 528. — Resorption d. Nahrungsfettes unter dem Einflufs d. Karlsbader Mineralw. (Kraus) 529. — Wasserlösliche Urate organ. Basen (Goldschmidt) 529. — Differentialdiagnose zwischen Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung (Haertel) 529. — Wrkg. der Albumosen u. Peptone bei subkutaner Einspritzung (Fiquet) 530. — Enthält d. Harn nach d. Einnehmen v. KBr organ. Brom? (Vitali) 530. — Anw. d. Argentamins (Schulhof) 670. — Zus. d. Blutes in Krankheiten (Kossler) 671. — Orthoform (Einhorn und Heinz) 671. — Bedingungen für d. Entstehung harnsaurer Sedimente (Ritter) 671.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Haltbarkeit v. Jodkaliumlsgg. (Eschbaum) 49. — Phospho-Guajakol u. Phosphatol (Ballard) 49. — Gambir-Fluorescin und Gambir-Katechurot (Dieterich) 50. — Neue Arzneimittel 50. 430. 977. — Desinfektionskraft des Sanatols (Bollin) 51. — Ergotin Keller (Thoms) 51. — Gehalt d. Bleiglätte an Mennige (Gaudin) 427. — Fälschung des Tolubalsams (Braithwaite) 427. — Darst. v. Jodoformin u. Jodäthylformin (Trillat) 428. — Reinigung des Cumarins (Claassen) 428. — Bisabol-Myrrha (Tucholka) 428. — Bestandteile d. Wurzel v. Baptisia tinctoria (Gorter) 429. 709. 1077. — Neuere Arzneimittel (Aufrecht) 430. — Analysen v. japanischem Ingwer (Dyer) 708. — Nutrol 708. — Zus. einiger Geheimmittel (Weller) 709. — Phesin und Cosaprin (v. Vamossy u. Fenyvessy) 709. — Paraformanilid als Antisepticum (Paul und Cownley) 710. — Prüfung d. käuflichen Albumins (Carles) 710. — Schilddrüsenpräparate (Aufrecht) 976. — Verbindungsgrenze d. Benzaldehyds mit Blaus. in verdünnter Lsg. (Schieber) 976. — Anesin (Vamossy) 977. — Jodvasogene (Aufrecht) 977. — Jodterpin (Lieven) 977. — Eisensomatose (Eichengrün) 977. — Wertbest. d. Kolanufs und d. Kolaextraktes (Dieterich) 977. — Jodvasogene (Arnold und Zellner) 977. — Holocaïn (Täuber) 978. — Yohimbeherinde und Yohimbin (Thoms) 978. — Protargol (Eichengrün) 978. — Jodvasogene (v. Boltenstern) 979. — Gummi aus Ammoniacum (Frischmuth) 979. 1078. — Pepton der süfsen Mandeln (Lemport) 979. — Digitalisfrage (Keller) 979. — Entdeckung einer Beimischung v. Curcuma zum Rhabarberpulver (Jaworowsky) 980. — Sanose (Schreiber und Waldvogel) 980. — Captol (Eichhoff) 980. — Kosin (Daccomo und Malagnini) 1076. — Ichthyolsulfons. (Helmers) 1076. — Harngifte u. Urämie (Gottheimer) 1077. — Protargol (Loew) 1078. — Curare (Boehm) 1078.

X. Agrikulturchemie.

Schädliche Schwefelverbb. im Moor des Rittergutes Chinow (Claessen) 51. — Zus. d. Drainwässer (Dehérain) 623. — Bodenimpfung mit Bakterien für Leguminosen (Meyer) 624. — Bodenanalyse (Meyer) 624. — Fixation u. Nitrifikation d. N in d. Ackererden (Dehérain) 624. — Einfl. verschiedener Salze u. Düngerbestandteile auf die Feuchtigkeit eines Bodens (Beeson) 625. — Verbesserung d. Humusbodens (Dumont) 958. — Zus. d. Humus (Snyder) 958. — Analyse v. 30 Erden vom oberen Congo (Carpiaux) 1080. — Die im Moor vorhandenen Phosphor- u. Schwefelverbb. (Schmoeger) 1080. — Zus. einiger canadischer Böden (Shutt) 1080. 1189.

Darst. v. trockenem Superphosphat (Paysan) 52. — Erhaltung d. Stickstoffs im Stalldünger (Schneidewind) 52. — Denitrifikation (Ampola und Garino) 430. 959. — Zersetzungsprodd. des Calciumcarbids (Chuard) 430. — Wirken die Sterilisierungsmittel der menschlichen Fäkalstoffe schädlich auf den Boden? (Petermann) 626. — Absorptionsfähigkeit d. Streumittel für Ammoniumcarbonat (Passerini) 959.

Stickstoffanreicherung verschiedener Böden durch Wiesenklee (Passerini) 53. — Beeinflussung d. Pflanzen durch d. Kupfervitriolkalkbrühe (Zucker) 53. — Kalk u. Lupine (Heinrich) 54. — Chem. Unters. d. Cattleya (Hébert u. Truffaut) 431. — Einfl. v. Humuserde auf den Stickstoffgehalt des Hafers (Wiley) 626. 1081. — Darst. v. Kupfervitriolkalkbrühe (Hollrung) 959. — Stickstoffbedarf d. Gerste (Hellriegel, Wilfarth, Römer, Wimmer, Peters und Franke) 959. — Züchtungsverss. mit Noë-Sommerweizen u. Göttinger Hafer (Liebscher, Edler u. Seelhorst) 1190.

Futterwert von Kakaoschalen (Maercker) 626. — Erhitzen und Dämpfen v. Viehfutter (Reufs) 924*. — Selbstentzündung v. pflanzlichen Nähr- und Futterstoffen (Hoffmann) 960. — Vergleich des Nährwertes u. d. Ausnutzung v. ausgelaugten Schnitzeln u. v. Futterrüben (Gay) 961. — Einfl. d. Oxals. in Futterstoffen (Nathusius) 961. — Hafer (Balland) 1081. — Wirkt Chlormagnesium im Trinkwasser schädlich auf unsere Haustiere? (Künnemann) 1190. — Die stickstofffreien Extraktstoffe der Pflanzensubstanzen (Tollens) 1190.

Erzeugung fettreicher Milch (Soxhlet) 431. — Ursachen d. abnormen Zus. d. Butter (Bøggild u. Stein) 432. — Einfl. d. Futters auf d. Beschaffenheit d. Butter (Friis, Lunde, Holm, Petersen u. m.) 432. — Schafmilch (Hucho) 626. — Rationelle Ernährung d. Kühe (Hagemann) 1081. — Milchergiebigkeit der Ziegen (Kohlschmidt) 1082. — Wrkg. verschiedener Kraftfuttermittel auf d. Milchergiebigkeit d. Kühe (Ramm) 1082.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Verh. d. Mineralien zu d. Röntgen'schen X-Strahlen (Doelter) 598. — Beziehungen zwischen d. Schmelzpunkt v. Mineralien, ihrer Zonenstruktur und Ausscheidungsfolge (Brauns) 1111.

Krystallographie.

Entwicklung der Krystallformen (Goldschmidt) 627. — Homogenität (Viola) 628. — Symmetrielehre (v. Fedorow) 628. — Theorie d. Thermodynamik der Krystalle (v. Fedorow) 628. — Löslichkeit v. Mischkrystallen (Fock) 710.

Spezielle Mineralogie.

Zus. d. Blättertellurs (Přiwoznik) 54. — Wellsit (Pratt u. Foote) 55. 1117. — Calcit v. Joplin (Pisani) 55. — Brushit u. Metabrushit (Lacroix) 55. — Ouwarowit v. d. Insel Skyros (Lacroix) 56. — Krystallisiertes Kaolinit v. St.-Mary-le-Plain (Lacroix) 56. — Zinnober von Réalmont (Lacroix) 56. — Calciumchloraluminat (Friedel) 56. — Calcitkrystalle aus d. Tunnel v. Collonges (Gonnard) 56. — Quirogit (Navarro) 57. — Analyse eines deutsch-südwestafrikanischen Minerals (Thoms u. Bölling) 57. — Leucit u. Analcim (Klein) 57. — Gold u. Platin in Nikolaje-Pawdinsk (Stahl) 58. — Zers. v. Eisenpyriten (Caldecott) 58. — Huronitvorkommnisse (Barlow) 371. — Beryll (Högbom) 371. — Pyrophyllit (Loewinson-Lessing) 372. — Caswellit (Chester) 372. — Caryinit (Sjögren) 372. — Långbanit (Sjögren) 373. — Sodaberzeliit (Sjögren) 373. — Beauxit (Hayes) 373. — Graphitkohlenstoff (Weinschenk) 374. — Natur d. Gase, ausgeschieden aus 2 Ceritmineralien (Czernik) 374. 674. — Das Platin im Bezirk Goroblagodat (Bourdakoff und Hendrikoff) 374. — Pyroxen v. Montana (Pirsson) 375. — Verschiedene Grade v. Durchsichtigkeit an einzelnen Chlornatriumkrystallen (Ochsenius) 375. — Sulfoborit (Thaddéeff) 376. — Aragonit v. Sicilien (Viola) 376. Neue Zeolithvorkommnisse in d. Tyroler Centralalpen (Habert) 376. — Granat v. d. Turjinsk'schen Gruben (v. Fedorow) 377. — Diamanten (Crookes) 378. — Gersbyit u. Munkrudit (Igelström) 378. — Unters. eines interessanten Hochofenerzeugnisses (Franck) 378. — Zinnlager v. Temescal (Fairbanks) 599. — Identität v. Chalcostibit u. Guejarit (Penfield u. Frenzel) 599. 1192. — Gefällter kohlensaurer Kalk (Adler) 600. — Mineralien v. Massachusetts (Emerson) 600. — Monazit v. Idaho (Lindgren) 600. — Einschlüsse in Topaskrystallen (Tolstopiatow) 602. — Analyse d. Edingtonits von Bölet (Lindström) 602. — Mineralien v. Alnö (Högbom) 602. — Celsian (Sjögren) 602. — Pseudomorphosen v. Brauneisenstein u. Goethit nach versch. Mineralien (v. Jeremejeff) 603. — Vier Pseudomorphosen aus uralischen Fundorten (v. Jeremejeff) 603. — Drusenmineralien d. Striegauer Granites (Schwantke) 629. — Korund (Busz) 630. — Neues Vork. v. Mikroklin im Spessart (Philippi) 630. — Gewinnung des Platins in Rufsland 630. — Krystallisation d. Molybdänits (Brown) 630. — Die monoklinen Pyroxene d. Staates New-York (Riess) 631. — Asbest u. asbestähnliche Mineralien (Merrill) 632. — Grünerde vom Monte Baldo (v. Gümbel) 632. — Turmaline v. Elba (d'Achiardi) 633. — Vulkanische Prodd. v. d. Sandwichsinseln (Goldsmith) 673. — Gediegenes Eisen in Missouri (Allen) 673. — Bixbyit (Penfield u. Foote) 674. 1192. — Serpentin (Turi) 675. — Zus. d. Rutils (Hasselberg) 712. — Chabasit mit Krystallw. (Rinne) 801. — Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elephantenknochen (Van Bemmelen) 802. — Mineralogische Notizen (Mügge) 802. — Ilmenit (Penfield u. Foote) 802. 1192. — Die Formel des Apatits (Rammelsberg) 802. — Anhäufung v. Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen (Van Bemmelen) 803. — Vesuvian v. Friede-

berg (Graber) 1111. — Vanadin in Rutil (Giles) 1111. — Pseudomorphosen vom nördlichen New-York (Smyth) 1112. — Monazit zur Gewinnung von Thonerde (Nitze) 1112. — Verbreitung d. Titans. (Dunnington) 1112. — Chilesalpeterähnliches Prod. aus Südwest-Afrika (Thoms) Zus. d. Thone (Vogt) 1113. — Breislakit (Wichmann) 1114. — Binnit u. Dufrenoysit (Baumhauer) 1115. — Vork. von Lawsonit in d. Basilicata (Viola) 1115. — Pseudogaylussit (Van Calker) 1115. — Ätzfiguren am Gips (Viola) 1116. — Röblingit (Penfield u. Foote) 1116. — Hamlinit (Penfield) 1191. — Stromboli (Bergreat) 1192. — Thaumasit (Pisani) 1193. — Zus. d. Commendite (Bertolio) 1193. — Gümbelit als Versteinerungsmittel (v. Kraatz) 1194.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Geologie u. Agronomie d. Schwabachthales bei Erlangen (Benner) 58. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 210. — Existenzbedingungen u. Löslichkeitsverhältnisse v. Carnallit (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 210. — Existenzbedingungen u. Löslichkeitsverhältnisse v. Tachhydrit (Van't Hoff u. Kenrick) 212. — Einfache massige Gesteine in Indien u. Australien (Judd) 379. — Die Gabbros v. Arolla (Brun) 380. — Best. der Feldspäte in Dünnschliffen (Michel-Levy) 675. — Königshainer Stockgranit (Hazard) 675. — Kugelgranit v. Kangasniemi (Frosterus) 676. — Altvulkanische Gesteine d. Adamellogruppe (Riva) 677. — Gang v. Quarzglimmerdiorit bei Rino (Riva) 678. — Malignite vom Poobah See (Lawson) 678. — Diabase v. Medford (Merrill) 679. — Gesteinszers. in Brasilien (Branner) 680. — Gesteine d. Sulitelmagebietes (Sjögren) 681. — Ganggesteine aus dem Nephelinsyenitgebiete der Insel Alnö (Sahlbom) 681. — Noritische Gesteine d. Umgegend u. Ivrea (Van Horn) 1194. — Verfestigung v. Silikatschmelzen unter Druck (Becke) 1194. — Verfestigung geschmolzener Gesteinsmassen unter erhöhtem und normalem Druck (Oetling) 1196. — Petrographische Skizzen aus Italien (Washington) 1197. 1198. — Kontaktmetamorphose d. Phyllite (Dalmer) 1197.

Organogene.

Chemie d. Naphtabildenden Prozesse (Charitschkoff) 213. — Theorie d. Erdölbildg. (Holde) 962.

Wässer.

Eruptive Gesteine von den Leucithügeln (Cross) 808. — Brom-Jod-Soole v. Salsomaggiore u. die Mutterlauge d. K-Salinen (Cavezzali) 962.

Meteorite.

Meteoreisen von Forsyth (Cohen) 59. — Kugelrunde Eiskrystalle u. Chondren v. Meteoriten (Rinne) 380. — Der Meteorit v. Laborel (Cohen) 682. — Meteoriteinfall bei Madrid (Cohen) 682.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Quantitative Analyse mit Hilfe des Telephons (Erdmann) 215. — Kolorimetrische Best. d. Ammoniaks, der salpetrigen Säure u. d. Eisens im W. (König) 712.

Apparate.

Wertbest. v. Drogen u. galvanischen Präparaten (Ellenberger) 59. — Ein neues klinisches Ureometer (Torre) 60. — Ein neuer Perforator (Morpurgo) 60. — App. zur Best. von Milchfett (Arndt) 636. — Rk. d. Filtrierpapiers (Magnier de la Source) 909. — Wasserprober Securitas (Hundeshagen u. Philip) 910. — Kohlensäureapp. (Troili-Petersson) 1057. — Chlorcalciumröhren (Bleier) 1155.

Spektralanalyse.

Spektroskopische Blutunters. (Lewin) 381.

Elementaranalyse.

Vereinfachung d. organ. Elementaranalyse (Dennstedt) 381. — Elementaranalyse v. Kohlen (Haber und Grinberg) 713. — Verbrennung organ. Substanzen auf nassem Wege (Phleps) 1199.

Gasanalyse.

Gasvolumetrische Best. d. Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl (Donath u. Ehrenhofer) 61. — Gasunters. (Fischer) 216. — App. für Gasanalyse (Smith und Towers) 217.

Wasseranalyse.

Anwendbarkeit d. kohlensauren Ammons in d. Wasseranalyse (Rössing) 218. — Fortschritte u. Leistungen auf dem Gebiete d. Wasserunters. (Emmerich) 382. — Best. der organ. Substanzen im W. durch Permanganat (Marboutin u. Franck) 980.

Elektrolyse.

Quantitative Elektrolyse v. Schwermetallen (Wolman) 218. — Elektrolytische Trennung v. Metallen (Danneel) 873.

Mafsanalyse.

Alkalimetrische Best. d. Metalle (Lescoeur) 530. — Galvanometrische Titriermethode (Salomon) 873. — Anw. d. Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren u. Basen (Böttger) 1155.

Mikroskopische Analyse.

Spektrographische Analyse v. Metallen u. Mineralien (Hartley u. Ramage) 62. — Mikrochem. Prüfung von Pb-Sb, Sn-Sb- und Sn-As-Legierungen (Stead) 382.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. Sauerstoffs im Leuchtgas (Pfeiffer) 62. — App. zur Best. des in W. gelösten Sauerstoffs (Romyn) 1057.

Best. d. Schwefels im Leuchtgase (Fischer) 63. — Schwefelbest. im Koks (Oteha) 63. — Best. d. Schwefels in Kiesen und Blenden (Noaillon) 64. — Bestimmung d. Schwefels im Eisen (Campredon) 383; (Schulte) 383. — Best. des schädlichen Schwefels in Steinkohlen (Langowoj) 438. 682. — Farbenreaktion d. Dischwefels. (Barral) 634. — Neuer App. zur Best. d. S in Eisen und Stahl (Meade) 634. — Mafsanalytische Best. v. Na-Thiosulfat (Walker) 805. — Titration der Schwefelsäurelsgg. (Marboutin und Pécoul) 981.

Nachw. von Halogen in organ. Haloïden (Kastle u. Beatty) 64. — Tennung von Chlor u. Brom (Jannasch u. Kölitz) 508. — Trennung u. Best. v. Chlor, Brom u. Jod in organ. Substanzen (Jannasch u. Kölitz) 503. — Salzsäurebest. im Mageninhalt (Sjöqvist) 530. — Best. der Halogene (Gigli) 806. — Trennung d. Brom aus einem Gemenge von alkalischem Chlorid u. Bromid (Baubigny u. Rivals) 1035. — Trennung u. direkte Best. des Chlors u. Broms in Gemengen (Baubigny u. Rivals) 1156.

Anw. d. Fluoresceïns zum Nachweis geringer Mengen von Brom (Baubigny) 1157. — Bestimmung der HJ-Säure in der Jodtinktur (Richard) 383. — Nachweis von Jod in den Haaren (Howald) 383. — Nachw. v. Jod in Organopräparaten (Seyda) 806.

Best. d. Stickstoffs in Düngemitteln (Devarda) 64. — Kolorimetrische Best. kleiner Mengen v. salpetriger Säure (Riegler) 65. — Nachw. u. Best. d. Nitrite in d. Wässern (Baudet u. Jandrier) 65. — Eine sehr empfindliche Rk. auf Nitrite (Riegler) 218. — Best. d. Salpeters. durch Elektrolyse (Ulsch) 219. — Best. des Stickstoffs im Guano (Schenke) 384. — Best. d. Nitrite und d. Untersalpeters. (Grützner) 384. — Wertbest. des käuflichen Natriumnitrats (Pauli) 385. — Best. des Gesamtammoniaks im Gasw. (Donath und Pollak) 714. — Volumetrische Untersuchungsmethoden des technischen fl. Ammoniaks (Urban) 807. — Fehlerquelle bei d. Kjeldahl'schen Stickstoffbest. (Sjollema) 874. — Best. des Salpeterstickstoffs mittels Brucin (Kuntze) 874. — Nachw. v. Salpeters. in Leichenteilen (Seyda u. Woy) 1036.

Citratlöslichkeitsverhältnisse von Thomasschlacken (Foerster) 65. — Best. der Phosphors. als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid (Woy) 66. 219. — Phosphorbest. in Stahl u. Eisen (Schneider) 385. — Best. der Phosphors. (Cameron) 386. — Best. des unlöslichen Phosphors in Eisenerzen (Mixer u. Dubois) 635. — Best. freier Säuren neben Phospaten (de Jager) 683. — Best. d. Phosphors (Woy) 807; (Lasne) 874. — Best. d. Phosphors. durch Titration d. Ammoniumphosphormolybdats durch Alkali (Kilgore) 909. — Nachw. d. Phosphors bei forensisch-chem. Arbeiten (Nattermann u. Hilger) 981. — Best. der „citratlöslichen Phosphors.“ in Thomasmehlen (Boettcher) 983. — Unters. d. Thomasphosphatmehlproben (Verband landwirtscaftl. Vers.-Stat.) 1037. — Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit der Thomasmehle (Wagner) 1037. — Schnelle Phosphorbest. (Wdowiszewski) 1038. — Best. des Phosphors in Stahl, Eisen und Eisenerzen (Ohly) 1058. — Best. des Phosphors im Stahl (Mahon) 1157.

Erkennung der Sulfoxyarsens. (Mac Coy) 386. — Nachw. v. As u. Sb (Conradson) 387. — Nachw. v. Arsen, Antimon und Wismut (Vanino) 910.

Arsenbest. in einem vergifteten Meerschweinchen (Thoms) 67. — Quantitative Trennung d. Arsens v. Antimon (Piloty u. Stock) 387.

Trennung d. Tellurs vom Antimon (Muthmann u. Schroeder) 388.

Best. d. C in Ferrochrom (Brearley und Leffler) 67. — Kohlensäurebest. in der Luft (Lewaschew) 67. — Best. v. Härtungs- u. Carbidkohle (v. Jüptner) 388. — Best. v. C, N u. d. Halogenen durch alkalische Persulfate (Brunner) 389. — App. zur Kohlensäurebest. (Kuntze) 637. — Best. d. Dicarbonatkohlens. (Lunge) 638. — Best. von Rufs in Schornsteingasen (Fritzsche) 640.
Best. von Cyan durch Silbernitrat (Sharwood) 68.
Flüchtigkeit d. Bors. (de Koningh) 69. — Best. der Bors. in Fleischwaren (Fresenius u. Popp) 69. — Nachw. d. Bors. in d. Milch (Farrington) 70. — Rascher Nachw. d. Bors. in der Milch (Denigès) 503. — Best. d. Bors. als Borfluorkalium (Thaddeeff) 714.
Best. der Kiesels. in Hochofenschlacke (Meeker) 70. — Verh. d. verschiedenen Arten von Kiesels. zu kaustischen und kohlensauren Alkalien (Lunge und Millberg) 389. 433.

Metalle.

Best. d. Kali nach der Methode v. Lindo-Gladding (Wiley) 808. — Kalibest. (Sjollema) 875. — Best. d. Kali in Kalidüngern (Bonnet) 1157.
Kalkbest. im gebrannten Magnesit (Hefelmann) 70. — Praktische Winke d. Kalksteinanalyse (Sundstrom) 390. — Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens (Lunge und Cedercreutz) 1058. — Best. d. Gasausbeute aus Calciumcarbid (Fuchs u. Schiff) 1060.
Unters. von Al-Geräten (Balland) 220. — Analyse d. Al und seiner Legierungen (Moissan) 641. — Analyse des Aluminiums (Sibbers) 808.
Trennung von Al u. Be durch HCl (Havens) 810.
Trennung des Thoriums v. Zircon (Delafontaine) 70. — Best. d. Cers bei Ggw. v. seltenen Erden (v. Knorre) 1158.
Prüfung von Acidum chromicum (Dietze) 71. — Analyse v. Chromsalzen (Procter) 221.
Qualitative Trennung mit Natriumnitrit (Wynkoop) 71. — Eisenoxyd- u. Thonerdebest. in den zur Superphosphatfabrikation dienenden Phosphaten (Blattner) 71. — Trennung mittels alkalischer Acetate (Brearley) 72. 531. 665. 911. 983. 1158. 1159. — Trennung v. Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni und Co (Cushman) 434. — Anw. d. Kupfersalze zur Best. der Elemente des Gufseisens u. Stahls (Carnot u. Goutal) 504. — Best. des Eisenoxyds u. d. Thonerde in d. Phosphaten (Blattner u. Brasseur) 642. — Permanganatmethode zur Best. d. Eisens (Cady und Ruediger) 642. — Best. v. Kalk, Thonerde u. Eisenoxyd in natürl. Phosphaten (Lindet) 642. — Titration d. Ferrocyankaliums (Kistjakowsky) 643. — Anw. d. Natriumsuperoxyds zur Trennung von Eisenoxyd u. Thonerde (Glaser) 715. — Mafsanalytische Eisenbest. (Hauffe) 1159.
Fällung v. Zinksulfid zur Best. d. Metalls (Meunier) 72. — Mafsanalytische Bestimmung des Zinks (Ballard) 221. — Mafsanalytische Best. d. Zn in seinen Mineralien (de Koninck u. Prost) 1159; (Pellet) 1160. — Nachweis v. Ni neben Co (Cavalli) 684. — Trennung d. Ni v. Co u. Fe u. d. Co v. Al (Pinerùo) 684. Prüfung v. Kupfer- u. Nickellegierungen (Riche) 911.
Trennung der Kiesels. von Wolframs. (de Benneville) 222. — Best. des Bleies in Bleierzen (Meade) 222. — Mafsanalytische Best. d. Bleies (Wainwright) 222. — Best. v. Blei und Antimon in Zinnfolien (Seyda) 810. — Rasche Best. von Bleichromat im Papier (Wolff) 810. — Erkennung und Best. von Bleispuren in Rübenzucker (Kassner) 1160. — Bleispuren in Rohrzuckern und Füllmassen und deren quantitativen Best. (Kollrepp) 1160.
Best. der Quecksilberoxydsalze (Vanino u. Treubert) 911.
Elektrolytische Trennung von Ni und Co durch Eisen (Ducru) 911. 983. — Best. des Silbers (Baker) 912. — Silberprobe (Knorr) 1161.
Quant. Analyse des Werkkupfers (Hampe) 222. 391. 811. — Analyse v. Phosphorbronze etc. (Wickhorst) 223. — Analyse v. Bronze u. Messing durch Elektrolyse 391. 983. — Best. des Kupfers mit Jod (Willenz) 912. — Anw. von Phenol als Reagens auf Kupfer (Jaworowsky) 984. — Mafsanalytische Best. des Kupfers (Brearley) 1038.
Elektrolytische Best. d. Kadmiums (Avery und Dales) 223.
Trennung v. Sn, As u. Sb (Dancer) 224. — Zinnbest. im Weifsblech (Mastbaum) 224. — Mafsanalytische Best. v. Stannosalzen mit Jod (Young) 1036.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Trockene empfindliche organ. Substanzen (Parsons) 225. — Best. d. Trockensubstanz in Milch aus spez. Gew. und Fett, auf Grund der Fleischmann'schen Formeln (Craandijk) 434. — Bestimmung d. Aschengehaltes der Rohrzucker (Schrefeld) 912. — Einheitliche Unters. von Nahrungs- u. Genufsmitteln (Way) 984.

Reagenzien.

Magnesiumnitrid als Reagens (Snape) 225. — Neues Reagens f. Eiweifs (Bourceau) 435. — Bestimmung d. Acidität in Ölen (Bracci) 985.

Reaktionen.

Farbrkk. d. Chinins (Blaise) 225. — Farbenrkk. des Erdnufsöles (Van Engelen) 225. — Farbenrkk. d. Aldehyde u. Ketone (v. Bittó) 225. — Farbenrkk. des Rübenöles (Palas) 225. — Unterscheidung d. Aldehyde mittels Phenolen (Barbet u. Jandrier) 226. — Verfälschung d. Leberthrans (Torelli) 504. — Farbrkk. einiger synthetischer Arzneimittel (Frank u. Moerk) 913. — Rk. d. Baumwollensamenöles (Halphen) 1161.

Prüfung auf Reinheit.

Bromprobe d. Öle (Archbutt) 227. — Analyse d. Citronenöles (Soldaini u. Bertè) 227. 684. — Chininprüfung (Weller) 227. — Prüfung v. Nahrungs- und Genufsmitteln (Fischer) 228. — Beurteilung d. Fruchtsäfte, Fruchtsirupe, Limonadenessenzen u. -sirupe (Rassmann) 391. — Prüfung d. Indigos (Brylinski) 918. — Marzipanprüfung (Filsinger) 985. — Prüfung d. Margarine auf d. vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl (Soltsien) 1038. — Vorprüfung von Käse (Forster und Riechelmann) 1060.

Nachweis.

Beurteilung d. Fruchtsäfte u. Fruchtsirupe d. Handels (Hefelmann) 228. — p-Nitranilinrot (Liebmann) 228. — Das analytische Weinglycerin (Kayser) 229. — Rhabarbernachweis im Harn (Proksch) 230. — Unsicherheit d. Guajakrk. auf wirksame Diastase (Pawlewski) 230. — Urattrübung bei d. Heller'schen Eiweifsprobe (Husche) 230. — Nachweis von Chloralhydrat im Harn (Kulisch) 391. — Nachw. v. Talg im Schweinefett (Balló) 392. — Erkennung d. Saccharins in d. Weinen (Morpurgo) 531. — Nachw. von Jodoform (Morpurgo) 643. — Nachw. d. Santonins in d. Blütenköpfchen von Artemisia maritima (Thaeter) 812. — Direkter Nachw. v. Pikrins. im Bier (Rupeau) 813. — Oxydationserscheinungen hervorgerufen durch Milch (Dupouy) 813. — Temperaturerhöhung bei d. Einw. v. Brom auf Fette u. Öle (Bromwell und Meyer) 914. — Nachw. v. Kohlehydraten (Sjollema) 914. — Verh. des Acetylens gegen Reagenzien (Denaeyer) 914. — Chinologische Studien (de Vrij) 915. — Dulcin oder p-Phenetolcarbamid (Ruggeri) 915. — Zuckernachweisung in der Pflanzenzelle (Bruckner u. Jaensch) 915. — Nachw. v. Samenflecken (Florence) 1161. — Nachw. fremder Fette in Schmalz u. Butter (Cochran) 1161. — Nachw. v. Urobilin in Gallenfarbstoffen (Lépinois) 1162. — Analyse d. Cassiaöles (Braithwaite) 1162.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Aldehyds im Äther (François) 144. — Harnstoffbest. mittels Formaldehyds (Thoms) 144. — Xanthinbasenbest. im Harn (Flatow und Reitzenstein) 145. — Best. d. Carvons. (Kremers u. Schreiner) 146. — Ursache d. niedrigen Jodzahl v. Leinkuchenfetten (Fassbender u. Kern) 146. — Best. des Phenols in flüchtigen Ölen (Kremers und Schreiner) 147. — Paraffinbest. (Eisenlohr) 147. — Jodometrische Zuckerbest. (Romijn) 148. — Analyse v. Würzen, Bier und anderen Braumaterialien (Frew) 148. — Best. d. Invertzuckers (Pellet) 149. — Ausführung d. Roese'schen Fuselbestimmungsmethode (Jürgens) 149. 150. — Fettbest. in der Milch u. in d. anderen Molkereiprodd. (Devarda) 151. — Jodzahl der Kakaobutter (Holde) 151. — Trennung der Fettss. (Crossley) 151. — Neue Berechnung v. Wein's Tabellen (Krug) 152. — Alkoholbest. im Wein (Morpurgo) 230. — Olivenöl (Bach) 230. — Gehaltsbest. d. Handelsxylidine (Vaubel) 231. — Oleorefraktometer (Burford) 232. — Feststellung d. Gesamts. im Harn (Oliviero) 232. — Best. d. Caseïns in Milch (Denigès) 232. — Best. von Tannin durch Hautpulver (Yocum) 232. — Volumetrische Best. v. Aceton im Harne (Martz) 232. — Neue Zuckerbestimmungsmethode (Lehmann) 233. — Best. d. Coffeïns in d. Samen d. Kaffeepflanze u. in d. Theeblättern (Juckenack u. Hilger) 233. — Best. v. Estern in Alkoholen (Barbet u. Jandrier) 233. — Unters. v. Bienenwachs (Weinwurm) 392. — Best. d. Trockensubstanz im Torf (Tryller) 393. — Best. d. Invertzuckers nach Peska's Methode (Andrlik) 393. — Best. des Weinsteins im Wein (Jay) 393. — Ersatz d. Hautpulvers bei Best. d. Gerbstoffe (Schmitz-Dumont) 394. — Jodzahl d. Kakaobutter (Filsinger) 395. — Analyse der Fette (Lewkowitsch) 395. — Best. v. Harzöl im Terpentinöl (Aignan) 396. — Gewichtsanalytische Zuckerbest. (Farnsteiner) 435. — Quantitative Best. d. Amine in deren Salzen (Menschutkin) 435. — Best. d. Caffeïns im Kaffee (Forster und Riechelmann) 436. — Analyse d. Fette (Hefelmann) 436. — Einheitliche Ausführung d. Verseifungs- u. Säurezahlbest.

(Henriques) 436. — Unters. v. Kakaobutter (Dieterich) 437. — Bestimm. des Caseïns in d. Frauenmilch (Mercier) 504. — Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode (Meissl) 505. — Wert des N-Faktors bei d. Analyse zersetzter Milch (Smetham u. Ashworth) 505. — Flensburger Milchprüfer (Höft) 505. — Caffeïnbest. mit Natriumsalicylat (Georges) 506. — Harnstoffbest. mittels Formaldehyd (Goldschmidt) 531. — Best. d. Rhodansalze im Speichel (Wróblewski) 532. — Bestimm. des Oxyhämoglobins im Blute (Wróblewski) 532. — Best. des Formaldehyds (Strüver) 532. — Klärmethoden zu Zwecken d. Inversionsmethode (Koydl) 533. — Bestim. des Caffeïns im Kaffee (Tassilly) 643. — Best. d. Pentosane etc. (Komers u. Stift) 644. — Rasche Best. der Harns. im Harn (Bartley) 644. — Neues Verf. zur Best. des Caffeïns im Kaffee (Tassilly) 644. — Best. der Glucose im Harn der Diabetiker (Carpené) 645. — Best. d. Zuckers u. polarimetrischer Nachw. desselben in Süfsweinen (Borntraeger) 646. — Best. v. Alkaloiden in pharmazeutisch wichtigen Präparaten (Kippenberger) 646. — Fehlerquelle bei der Best. d. Trockensubstanz d. Weine (Gelm) 646. — Unters. d. Balsame, Harze u. Gummiharze (Dieterich) 647. 686. 814. — Unters. v. Bienenwachs (Henriques) 647. — Best. d. Alloxurkörper im Harn (Taylor) 684. — Glycerinbest. im Wein (Boettinger) 685. — Weinanalyse (Haas) 685. — Best. d. Phenols in den Seifen (Klopine) 686. — Best. des ätherischen Öles in destillierten Wässern (Beckurts u. Frerichs) 716. — Analyse der Seifen (Hurst) 813. — Analyse des Indigos (Brandt) 813. — Gasvolumetrische Best. d. Harnstoffs (Riegler) 814. — Best. d. Milchzuckers in d. Milch (Ortmann) 814. — Best. d. Xanthinbasen im Harn (Arnstein) 814. — Best. v. Chlf. in Leichenteilen (Seyda) 815. — Best. v. Alkohol (Leonard u. Smith) 915. — Unters. vegetabilischer Nährstoffe (Sjollema) 916. — Unters. v. Kakaopräparaten (Bettink u. Van Eijk) 916. — Best. kleiner Mengen Methylalkohol, Formaldehyd u. Ameisens. (Nicloux) 916. — Best. d. Glycerins in Süfsweinen (Fabris) 917. — Analyse d. Opiums (Moerk) 917. — Gasvolumetrische Best. d. Traubenzuckers (Riegler) 917. — Best. d. Proteïde durch Chlor (Rideal u. Stewart) 917. — Genaue Bestimm. d. Kohlehydrate in säurehydrolysierten Stärkeprodd. (Rolfe und Faxon) 918. — Best. v. Menthol im Oleum Menthae piperitae (Garfield) 918. — Fettbest. in tierischen Substanzen (Bogdanow) 918. — Best. des Ceresins im Bienenwachs (Blarez) 918. — Retention v. Chloriden im Organismus (Bohne) 919. — Best. d. Weins. (Briand) 919. — Nachw. u. Best. v. Stärke im Opium (Kebler u. Lawali) 985. — Best. aller flüchtigen Fettss. in d. Butter (Wrampelmeyer) 986. — Best. der Zuckerarten (Woy) 986. — Harnsäurebestim. auf volumetrischem Wege (Tunnicliffe u. Rosenheim) 987. — Best. v. Saccharose im Wein (Bornträger) 987. — Best. des Methans in der Grubenluft (Hankus) 987. — Analyse d. konservierten Eigelbes (Jean) 1060. — Best. von Glucose im Harn mit Methylenblau (Goff) 1062. — Best. d. Glykogens in d. Leber (Austin) 1062. — Säurebest. im Biere (Ott) 1121. 1200. — Mafsanalytische Best. d. Nitrogruppe in organ. Verbb. (Young u. Swain) 1162. — Best. der Aldehyde mittels verschiedener Phenole (Barbet) 1163. — Best. d. proteïn- u. leimartigen Substanzen (Allen und Searle) 1163. — Best. d. diabetischen Zuckers (Landolph) 1163. — Fehling'sche Lsg. (Jovitschitsch) 1163. — Best. des Morphins im Opium (Montemartini u. Trasciatti) 1164.

Gerichtliche Analyse.

Zerstörung d. organ. Substanzen bei toxikologischen Unterss. (Villiers) 397. — Mikroskopische Unters. der Exkremente (Van Ledden-Hulsebosch) 815.

Technische Analyse.

Probenahme u. Analyse v. Koks (Stock) 152. — Analyse und Nachw. v. künstl. Seide (Truchot) 152. — Analyse eines künstl. Olivenöles (Blarez) 152. — Alkalische Verbb. im Kakao (Depaire) 153. — Die Kryoskopie, angewendet auf die Milchanalyse (Carlinfanti) 153. — Analyse v. Asphalt (Peckham) 235. — Löslichkeit der Mineralöle in absolutem A. (Aisinman) 397. 437. — Best. v. unverseifbarem Öl in Fetten (Bailey) 988.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Wärmeaustauschvorrichtung (Müller) 154*. — Temperaturmessungen an Sulfatöfen (Schüler) 235. — Vorrichtung an Destillations- u. Absorptionskolonnen (Hirzel) 397*. — Vorrichtung zum Kühlen v. Flüssigkeiten mittels expandierender Luft (Koppel) 398*. — Verdampf- und Destillationsverfahren mit mehrfacher Wärmeausnutzung (Theisen) 398*. — Cylindrischer Berieselungskühler (Aktiebolaget Separator) 398*. — Industrielle Rektifikation organ. Prodd. (Barillot) 437. — Fäkalienverbrennungsofen (Arnheim) 454*. — Verbrennung von festen und flüssigen Abfallstoffen (Arnheim) 454*. — Misch- u. Rührapp. (Zarges u. Gebr. Conn) 605*. — Kondensationsapparat (Merrick u. Washburn) 605*. — Filtertrommel (Solvey & Co.) 605*. — Trockenvorrichtung (Möller) 820*. — Heben v. Salzsoole (Schulz) 820*. — Deckelverschlufs für Rohre (Franke) 820*. — Rotierendes Dampfgefäfs (Podewils'sche Fäkalextraktfabr.) 820*. — Füllkörper für Reaktionsapp. (Guttmann) 820*. — App. zum Erhitzen, Verdampfen u. Konzentrieren (Hugill, Overton und Colley) 821*. — Vakuumtrockenapp. (Schramm) 821*. — Drehbare Trommel (Fellner u. Ziegler) 821*. — Mischen gasförmiger Körper (Caton) 821*. — Destillationsapp. (Cie. Internationale de Procédés etc.) 821*. — Reinigung verflüssigter Gase (de Broe) 821*. — Reinigung v. Filterflächen (Philippe) 821*. — Gegenstromkühler (Blank) 822*. — Trocknen oder Glühen körniger, pulveriger oder schlammiger Massen (Tiemann) 822*. — Darst. eines Kupferkalkpulvers für Bordelaiser Brühe (v. Schenk) 822*. — Filtrieren, Kondensieren u. Absorbieren von Luft, Rauch oder anderen Gasen (Chubb) 822*. — Auslaugen u. Verdampfen (Kumpfmiller u. Schultgen) 822*. — Absorption v. Gasen (Theisen) 822*. — Calcinier- oder Röstapp. (Brandenburg) 822*. — Koch- oder Verdampfgefäfs (Betche) 1083*. — Gefäfsverschlufs (Down) 1083*. — Gewinnung v. Kohlenwasserstoffgas aus W. (Volkertzoon) 1083. — Oberflächenkondensator (Hähnlein) 1083*. — Trockenapp. (Fehr u. Wolff) 1083*. — Lockere Materialien u. Gase od. Dämpfe in Wechselwirkung treten zu lassen (Theisen) 1083*. — Waschapparat für Gase (Fellner u. Ziegler) 1083*. — Pulverige Massen mit Gasen in Wechselwrkg. treten zu lassen (Theisen) 1083*. — Filter (Fowler) 1083*. — Reinigen v. Kesselspeisewasser (Keidel) 1084*. — Kühlvorrichtung (Denecke & Co.) 1084*. — Kühlraum (Fleischer und Stemmler) 1084*. — Kälte- u. Eiserzeugung (Tellier) 1084*.

Bergbau.

Schädliche Gase in Bergwerken, chemischen Fabriken und ähnlichen Anlagen (Cohn) 821*.

Elektrochemie.

Ablösen elektrolytischer Niederschläge (Nufsbaum) 155*. — Elektrolyt. Darst. v. Sammlerelektroden (Höpfner) 155*. — Elektrischer Ofen (Deuther) 155*. — Waschapp. für Amalgam (Stoermer) 155*. — Tragbare galvanische Batterie (Morrison) 398*. — Depolarisationsmasse für galvanische Elemente (Meyer) 398*. — Auslaugung d. Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen (Hasse) 399*. — Extraktion v. Metallen (Siemens & Halske) 399*. — Elektrode für elektrische Sammler (Schneider) 399*. 823*. — Darst. von galvanoplastischen Formen (Rauscher) 399*. — Elektrolyt. Bleiraffination (Rösel) 399*. — Entfernung des Bleisulfates aus Sammlerelektroden (Dannert u. Zacharias) 399*. — Dreiteilige Sammlerelektrode (Grünwald) 399*. — Elektrolytische Abscheidung v. Metallen aus milchsäurehaltigen Bädern (Jordis) 399*. — Direkte elektrolytische Darst. v. unlöslichen Salzen u. Oxyden aus Metallen (Luckow) 399*. — Anode für elektrolyt. Zwecke (Blackman) 606*. — Elektrizität unmittelbar aus Kohle (Jacques) 606*. — Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden (Pollak) 606*. — Elektrolyse im Schmelzflufs (Dronier) 606*. — Elektrolytisches Decapierverfahren (Jordis) 606*. — Elektrolyse (Poore) 606*. — Darst. von Cyangas (Mehner) 606*. — Elektrolytisches Bad (Rawson) 822*. — Darst. von Elektrodenplatten für elektrische Sammler (Boese) 823*. — Bindung der wirksamen Masse für elektr. Sammler (Linde) 823*. — Elektrodenplatten für elektrische Sammler (Monterde, Chavant u. George) 823*. — Elektrode mit einer mehrteiligen Stromzuleitungskappe (Secrétan) 823*. — Elektrischer Sammler mit Braunsteinkohleelektrode (Heil) 823*. — Primärelement (Rothmund. v. Burg-

wall und Ofenschüfsl) 823*. — Kohlenelektrode (Hertel) 1084*. — App., um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen (Bonna, Le Royer u. Van Berchem) 1084*.

Metalloide.

Gewinnung v. Sauerstoff aus atmosphärischer Luft (Lapointe) 607*. — Industrielle Darst. v. Sauerstoff (Dutremblay u. Lugan) 1117.
Einfl. d. FeO_3 auf d. Bildg. von Natriumsulfat bei der Wechselwrkg. zwischen SO_2, Luft u. Seesalz (Krutwig) 506. — Unters. d. Schwefelblüten (Janda) 717.
Darst. v. Chloraten (Hargreaves) 878*.
Isolierung jodhaltiger Verbb. aus Spongien, Laminarien, Fucusarten und ähnlichen Gewächsen (Farbenfabriken) 654*.
Darst. v. Salpeters. nach Dr. Valentiner's Verfahren (Francke) 438. — Darst. von Nitriten (Knop) 878*.
Darst. von Ammoniak aus Luftstickstoff (Mehner) 880*. — Gewinnung v. Ammoniak aus Melasseschlempe (Matthiessen) 880*. — Gewinnung v. Ammoniak (Pieper u. Fellner & Ziegler) 1086*. — Verarbeitung stickstoffhaltiger Stoffe (Pieper u. Fellner & Ziegler) 1086*. — Verarbeitung stickstoffhaltiger Substanzen auf Ammoniak (Pieper) 1086*.
Trocknen u. Zerkleinern v. Superphosphat (Nitsch u. Heymann) 607*. — Überführung d. Phosphors. in die citratlösliche Form (Knoop) 607*. — Darst. v. Phosphor (Hilbert u. Frank) 878*.
Darst. v. Goldschwefel (Bertsch u. Harmsen) 1085*.
Darst. v. Alkalicyaniden und Ferroalkalicyaniden (Moïse) 156*. — Darst. von Kohlens. (Treitel u. Alius) 400*. — App. zur Gewinnung v. Kohlens. aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen (Raydt) 400*. — Darst. v. Cyaniden u. Sulfocyaniden (Finlay) 454*. — Darst. v. Cyanwasserstoff (Huntington) 454*. — Darst. von Cyanverbb. aus Carbiden (Caro und Frank) 654*. — Darst. v. Blaus. (Huntington) 1166*. — Darst. von Alkalicyaniden (Petschow) 1167*.
Darst. von Borax oder Bors. (Schuster u. Wilhelmy) 1085*.
Schlammentwässerer (Birch) 824*. — Wasserreinigungsapp. (Braun & Co.) 824*. — Filtriermaschine (Birch) 824*. — Wasserreinigungsverfahren (Boisserant) 824*. — Kipptrog für Wasserreinigungsapp. (Reinecken) 824*. — Sich selbst reinigender Filter (Wilson) 824*.

Alkaline, Salz.

Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lsg. (Graff) 156*. — Technische Elektrolyse von Chloralkalien (Hulin) 438. — Einfl. d. Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation (Jurisch) 1117.
Gewinnung v. Wasserglas (Propfe) 156*. — Darst. v. Chlorkalium u. Chlormagnesium aus Carnallit (Meyerhoffer) 453*. — Darst. v. Wasserglas (Propfe) 453*. — Reinigung v. natürl. Carnallit (Meyerhoffer) 880*. — Ofen zum Trocknen u. Calcinieren von Dicarbonat (Soc. Anonyme des Anciennes Salines etc.) 1087*.
Gewinnung von Ammoniumnitrat (Craig) 453*.
Darst. künstl. Rubine (Gin & Leleux) 880*. — Gewinnung eines ca. 50% Thonerde enthaltenden Materiales a. Monazitsand (Fronstein u. Mai) 1087*. — Darst. von Bariumaluminat (Péniakoff) 1087*. — Darst. von Alkalialuminaten (Péniakoff) 1087*.
Färbung der Gläser durch direktes Andrängen von Metallen oder Metallsalzen (Lémal) 72. — Darstellung von hohlen oder massiven Glasgegenständen (Vernay) 453*. — Darstellung von bemalten Hohlglasgegenständen (Schverer) 607*. — Unters. über Gläser (Grenet) 717. — Ofensystem (Neudecker) 922*. — Darst. von Glastafeln (Sievert) 922*. — Schwenkmaschine zur Darst. von Glascylindern (Küpper) 922*. — Transportvorrichtung für das Brenngut (Führbringer) 923*. — Glasspiegel im Altertum (Berthelot) 988. — Zus. u. Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken (Grofse) 1039. — Silberhaltige Lüster auf Glas (Zsigmondy) 1118. — Silberlasur (Zsigmondy) 1118.
Darstellung einer Glasur oder Emaille auf Ziegelsteinen (Askenasy) 156*. — Darst. von Pflasterplatten (Breitwieser) 156*. — Trockenverfahren für Steine, Thonwaren oder dgl. (Klakow) 453*. — Rauhen der Oberfläche von Thonröhren (Deutsche Thonröhren- und Chamotte) 453*. — Gefäfse aus platinierten Porzellan (v. Helmolt) 605*. — Brennpfannen für Gips (Kropff) 923*. — Kaolinfilter (Schaller) 923*. — Drei-Kammer-Schachtofen (Gasch) 923. — Darst. von Fayence- und Majolikaimitationen auf emailliertem Eisenblech (Schweizer & Sne.) 1086*. — Ziegelpressen (Pollack) 1087*. — Verschlufs für Cementrohrformen (Wittmer) 1087*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Darst. keramischer Massen (Schirm und Lessing) 608*. — Darst. v. Cement und Cementmörtel (Hinze) 608*. — Darst. v. Kunststein unter Druck (Owen) 608*. — Prüfungen alter Mörtel (Wagner) 919.

Metallurgie.

Allgemeines.

Waschen und Laugen v. Erzen (Ladd u. Chittenden) 452*. — Abscheidung von Metallen a. ihren Schwefelverbb. (Aktienges. für Zinkind. vorm. Grillo u. Liebig) 607*. — Scheidezentrifuge (Peck) 824*. — Vorrichtungen zur magnetischen Aufbereitung (Wetherill) 824*. — Reinigung geschmolzener Metalle (Gauharon) 879*.

Eisen.

Direkte Erzeugung v. Eisenschwamm aus Eisenerzen (Servais und Gredt) 400*. — Einrichtung zum Einführen von Eisenschwamm in ein Eisenbad (Servais und Gredt) 400*. — Retortenofen zum Reduzieren von Eisenerzen (Jones) 400*. — Silberhaltiges Roheisen (Ledebur) 438. — Einfl. des Phosphors auf Kaltbruch (v. Jüptner) 439. — Reinigung v. Roheisen (Soc. Civile d'Études du Syndicat de l'acier Gérard) 452*. — Technisches Ferrosilicium (Donath u. Haissig) 717. — Best.der Reduzierbarkeit d. Eisenerze (Wiborgh) 920.

Kohlung v. Flufseisen (Stobrawa) 879*. — Puddelofen (Immel) 879*.

Vorbereiten v. Stahl zum Emaillieren (Niedringhaus) 156*. — Erhöhung d. Zähigkeit v. Stahl (Grambow) 452*. — Magnetische Eigenschaften des Stahles (Van Tongel) 556. — Zähemachen von Manganstahlgüssen (Hadfield) 607*. — Löslichkeit des Phosphors im Stahl (Campbell und Babcock) 1119. — Fortschritte im Thomasprozesse (Kintzlé) 235.

Übrige unedle Metalle.

Gewinnung v. metallischem Zink aus zinkhaltigen Gasen (Biewend, Aktienges. f. Zinkind. etc.) 878*.

Elektrolytische Zinkgewinnung (Hoepfner) 155*. — Darst. von Aluminium oder Magnesium enthaltendem Zinkamalgam (Wolff) 879*. — Darst. von Zinkoxyd (Hampe u. Schnabel) 880*.

Gewinnung von Blei und Zink (Schneider) 607*.

Fabrikation v. Phosphorbronze (Wickhorst) 73. — Chlorierende Röstung kupferhaltiger Geschicke (Stahl) 235. 557. 988. — Darst. v. Phosphorkupfer (Seyboth) 879*. — Zus. v. Niederschlägen bei d. elektrolytischen Kupferraffinerie (Keller) 1118.

Elektrolytische Abscheidung des Nickels (Foerster) 876. 1120. — Glühen v. manganhaltigen Mineralien und deren Prüfung (Devisse) 1120.

Schmelzen von Aluminium (Rürup) 73. — Plattieren von Aluminium (Waschwitz) 453*. — Gebrauch und Abnutzung von Aluminiumgeräten im Haushalte (Franck) 989.

Edle Metalle.

Amalgamation mittels Quecksilberdampf (Oppermann) 156*.

Behandlung v. silberhaltigen sulfidischen Erzen (Turner) 879*.

Amalgamator (Fischer u. Penney) 879*. — Gewinnung v. Gold u. Silber (Crooke) 879*. — Neuerung bei d. Cyanidprozefs (Hering) 989. — Behandlung v. Batterieschlamm (Williams) 1040. — Gewinnung von Gold, Silber, Platin etc. (Frasch) 1085*. — Krystall-Struktur v. Gold und Platin (Liversidge) 1120. — Extraktion v. Gold (Pauli) 1120.

Verarbeitung der Metalle.

Elektrogravüre (Langbein) 816. — Emaillierverfahren (Cochran) 453*. — Beseitigung v. Rost (Buechler) 1086*. — Rostschutzfarben (Kosmann) 1127*.

Zuckerfabrikation.

Zus. d. Zuckerüben (Bartoš) 74. — Stickstoffgehalt d. Rüben in seinen verschiedenen Formen (Urban) 440. — Rotierende Trockentrommel für Rübenschnitzel (Schöning) 658*. — Vorrichtung zum Ablöschen von Kalk in Rübensaft (Scheven) 658*. — Ausschliefsen der Nachproduktarbeit bei der Rohrzuckerfabrikation (Mallickh und Henke) 1168*.

Best. d. spez. Gewichts v. Melassen (Boot) 286. — Saftreinigung mittels Elektrolyse (Bersch) 289. — Löslichkeit von Salzen in W. und gesättigter Zuckerlösung (Köhler) 240. — Warum wirkt schweflige Säure in Rübensäften geringer invertierend als in reinen Zuckerlsgg. (Hoepke) 440. — Elektrolyse in Rohzuckerfabriken (Schollmeyer) 441. — Erhöhung d. Keimungsenergie v. Rübenkernen (Dehne) 560*. — Entfärben v. Zuckersaft durch Wasserstoffsuperoxyd (Ranson) 560*. — Schleuder mit Vorrichtung zu gesondertem Auffangen der Abläufe (de Malander) 560*. — Freiwillige Oxydation der Melassen (Crawley) 648. — Melasseentzuckerungsverfahren mittels Barymhydroxysulfids (Herzfeld) 920. — Ursachen des Auftretens v. Oxals. in den geschiedenen Säften (v. Kries) 921. — Löslichkeit d. schwefligsauren u. schwefelsauren Baryts in Zuckerlsgg. (Weisberg) 921. — Löslichkeit des Kalkes in 10 prozentiger Zuckerlsg. (Pellet) 921. — Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen (Wohl) 926*. — Zentrifuge (Thomas) 926*. — Melasseentzuckerungsverfahren (Wohl) 926*. — Entzuckern v. Melasse (Wohl) 926*. — Mischapp. mit liegendem

Rührwerk (Bergreen) 926*. — Entzuckern v. Melasse (Langen) 926*. Gewinnung v. Sirup aus Runkelrübenmelasse (Kastengren) 927*. — Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle (Lux) 927*. — Bohrmaschine zur Entnahme v. Proben aus Zuckerrüben (Dehne) 927*. — Knochenkohle (Herzfeld u. Stiepel) 1121.

Kohlehydrate.

Kartoffelstärke u. Traubenzucker (Hülsmann) 74. — Einw. v. Druck u. Temperatur auf d. Stärkeverzuckerung (Lippmann) 557.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Denaturation d. Alkohols (Barillot) 74. — Darst. v. Hefe (Folkerts) 160*. — Künstl. Alkohol (Fritzsche) 441. — Alkohol (Liverseege) 441. — Umwandlung von Holz, Sägespänen etc. in gärfähige Prodd. (Simonsen) 559*. — Reinigung d. Rohalkohols v. Aldehyd (Killing u. Oppenheimer) 559*. — Faſsausbrenner (Hagenmüller) 653*.

Bier.

Analyse eines dunklen Bieres (Tobisch) 74. — Unterss. auf d. Gebiete der Bierbrauerei (Lintner) 236. — Analysen englicher, Münchener u. Wiener Biere (Dömens) 236. — Zus. d. amerikan. Biere (Wahl u. Henius) 237. — Japanisches Bier (Saare) 237. — Lüftungsvorrichtung für Gärbottiche zur Hefenfabrikation (Schulz) 559*. — Kohlensäurepatrone z. Abspundung d. Biere (Poirier) 559*. — App. zum Regenerieren u. Züchten von Hefe (Laub) 560*. — App. zum Auslaugen u. Auspressen v. Hopfen (Willert) 560*. — Malz-, Entkeim- u. Putzmaschine (Röſsler) 560*. — Hopfenunters. (Barth) 648. — Japanische Biere (Lang) 649. — Mexikanisches Bier (Lang) 649. — Schälverfahren für Getreide für Zwecke der Brauerei, Glukosefabrikation etc. (de Moerloose) 653*. — Best. des Trockenextraktes in Bier u. Würze (Rüber) 718. — Entschalen u. Reinigen von Maische (Adam) 925*. — Sättigungsapp. mit Filter (Rayd) 925*. — Behandlung des Malzes (Gfall) 925*. — Erhitzen u. Ausschlieſsen v. Getreidekörnern (Grosfils) 925*. — Festhalten der Korke beim Pasteurisieren (Zinnemann) 925*. — Elektrische Mälzereitenne (Jungbluth) 926*. — Trommel für pneumatische Mälzerei (Jäger) 1168*.

Wein.

Teerfarbstoffe im Wein (Raimondi) 74. — Normaler Harn (Platt) 74. — Oxydationsferment vom Brechen d. Weines (Cazeneuve) 76. — Löslichkeit d. Rotweinfarbstoffs u. Sterilisierung des Obstmostes (Rosenstiehl) 76. — Zus. zweier Weine (Müller) 442. — Das Brechen d. Weines (Lagatu) 443. — Chemie der Süſsweine (Kayser) 443. — Künstl. hervorgerufene Nachgärungen v. Weinen (Wortmann) 506. — Einfl. d. Mostbestandteile auf die Gärung (Gelm) 507. — Sterilisation des Mostes mit Formalin (Gelm) 507. — Zu d. Weinen d. Odergebietes (Alexander-Katz) 557. — Absorption v. Sauerstoff beim Brechen d. Weines (Laborde) 649. Reinhefe in d. Weinbereitung (Behrens) 650. 921. — Weinstatistik für Deutschland 816. — Gehalt des aus Süſsweinen abgeschiedenen Glycerins an Zucker u. Saccharin (Bornträger) 817. — Die flüchtigen Säuren d. Weines (Carles) 817. — Wein aus Süditalien (Bornträger und Paris) 922. — Einfl. der Farbstoffe auf die Gärung d. stark gefärbten Rotweine (Carles u. Nivière) 922. — Pasteurisierapp. (Henriques) 924*. — Imprägnieren v. Wein, Bier u. dgl. in Flaschen mit Kohlens. (Ameye) 925*. — Weinstatistik für 1895 (Moritz) 990. — Zus. einiger griechischen Weine (Moreschini) 990. — Proben d. Mostgärung (Berlese) 991. — Rotwein v. Cagliari (Brotzu) 991. — Die sogen. elektive Gärung d. Invertzuckers (Bornträger) 991. — Gehalt der Weine an schwefliger Säure (Kayser) 1121. — Abscheidung d. Hefe aus in d. Flasche vergorenem Schaumwein (Henkell) 1168*.

Andeer.

Saké, das Nationalgetränk der Japaner (Schiewek) 444. — Chemie der Sakébrauerei (Okumura) 817. — Chemie der Sojasauce (Nishimura) 817. — Zwei neue Arten v. roter Hefe (Yabe) 818. — Verh. v. Hefe bei hoher Temperatur (Nakamura) 818. — Ursprung der Sakéhefe (Yabe) 818. — Darst. von Versandhefe aus Koji (Chicago Crescent Company) 925*.

Fette und Wachs.

Feste u. fll. Siccative (Amsel) 76. — Unters. v. Leinöl (Amsel) 238. — Siccative und Firnisse (Weger) 445. 650. 719. — Stickstoffgehalt d. Wollschweiſses (Lidoff) 445. 719. — Reduktion nitrierter Fette (Lidoff) 445. 719. — Durch Öle verursachte Selbstentzündungen (Lippert) 446. — Reinigung v. aus Leinsamen oder ähnlichen Stoffen extrahierten Ölen (The Cleveland Linseed Oil Comp.) 558*. — Darst. hochkonzentrierter Duftstofflsgg. (Ulmer Reisstärkefab. H. Mack) 559*.

Darst. eines Öles aus Moor (Rosenthal-Rapp) 559*. — Reinigung von Erd-, Schweelteer- u. Steinkohlenteerölen (Badische) 653*. — Ungekochte Leinölfirnisse (Amsel) 818. 1040. — Gewinnung von Glycerin (Ruch) 923*. — Abscheidung von Öl u. Thran aus animalischen Substanzen (The Fish Utilization Syndicate) 923*. — Fettextraktionsapp. (Volckening) 991. — Amsel's ungekochte Leinölfirnisse (Lippert) 991. — Analyse d. Leinöle u. Leinölfirnisse (Lippert) 1040. — Reinigen v. Ricinusöl (Reich) 1088*. — Hydraulische Ölpresse (Thomas und Veithen) 1120*. — Reinheitsgrad handelsüblicher Öle u. Fette (Holde) 1122.

Kalte Verseifung (Henriques) 238. 446. — Darst. fester, benzinlöslicher Seifen (Gartenmeister) 559*. — Analyse der Seifen (Moreschini) 992. — Darst. von Seifenpulver (Bowen) 1126*.

Raffinierung d. Mineralöle mit Wasserglas (Michler) 1040.

Färberei.

Beizmittel.

Beizen mittels gewisser chromsaurer und milchsaurer Salze (Böhringer & Sohn) 688*. — Darst. v. Materialien für Treibriemen, Schuhsohlen u. dgl. aus mit Celluloid imprägnierten Stofflagen (The Publishing Advertising u. Trading Syn.) 720*.

Färben.

Das Färben von Türkischrot in Rufsland (Spady) 78. — Das Ätzen des fertigen paranitranilinrotes (Schmid) 78. — Theorie d. Färberei (Bentz u. Farrell) 447. — Färben v. Haaren mittels p-Amidodiphenylamin (Erdmann) 511*. — Anw. organ. Lösungsmittel beim Zeugdruck (Gassmann) 651. — Theorie der Färberei (Vignon) 651. 992. — Einw. v. Tetrazoverbb. auf Azofarben (Vaubel) 719. — Grundieren v. Leinwand (Schudt) 964*. — Darst. von Dachpappe (Andernach) 964*. — Darst. künstl. Blumen (Erxleben) 964*. — Darst. wasserdichter Stoffe mittels Celluloid (The Publishing Advertis. u. Trad. Syn.) 964*. — Animalische Textilstoffe mit seideähnlichem Glanz (Koethe) 964*. — Darst. v. farbigen Mustern auf Leder (Hanmann) 965*. — Färben v. Hölzern mittels Teerfarbstoffe (Junghans) 1088*. — Ersparen v. Indigo beim Färben (Soxhlet) 1127*. — Färben v. Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen (Farbwerke) 1127*. — Imprägnieren, Färben, Beizen etc. von Geweben (Schmidt) 1127*.

Teerfarben.

Darst. wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen u. β-Naphtol (Dahl & Co.) 159*. — Darst. v. zum Drucken geeigneten Verbb. aus Schwefelfarbstoffen u. Alkalisulfiten (Soc. Anonyme des Matières) 159*. — Darst. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-(1:8)-Oxynaphtylaminmonosulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 159*. — Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2,5-disulfos. (Geigy & Co.) 159*. — Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen (Ges. f. chem. Industrie) 159*. — Umwandlung natürlicher Farb- u. Gerbstoffe in neue Verbb. (Dollfus u. Gaufser) 160*. — Darst. substantiver schwarzer Farbstoffe (Vidal) 160*. — Darst. v. Rhodaninsulfoss. d. m-Alkyloxyphtalss. (Fritsch) 160*. — Darst. schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 160*. — Darst. v. gelben Farbstoffen (Wichelhaus) 160*. — Analytische Methode bei d. Fabrikation des Alizarins (Perkin) 447. — Übersicht neuer Farbstoffe (Reverdin) 448. 1122. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotrops. (Farbwerke) 510*. — Darst. v. wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen (Farbwerke) 510*. — Erzeugung v. Polyazofarbstoffen (Farbenfabriken) 510*. — Darst. v. echten Wollfarbstoffen (Kalle & Co.) 510*. — Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels as-m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd (Geigy) 510*. — Darst. eines braunroten Farbstoffes aus Diphenylendisulfid (Genvresse und Soc. Chim. des Usines etc.) 511*. — Darst. grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe (Durand, Huguenin & Co.) 511*. — Darst. wasserlöslicher basischer Azinfarbstoffe (Farbenfabriken) 511*. — Darst. alkali-, walk- u. lichtechter Farbstoffe auf d. Wollfaser (Farbwerke) 511*. — Indoïne (d'Andriran) 651. — Darst. eines blauvioletten Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin (Badische Anilin- und Sodafabrik) 687*. — Darst. eines braunen Farbstoffes aus α_1-α_2-Dinitronaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 687*. — Darst. eines Farbstoffes aus Methylal u. as-Methylphenylhydrazin (Goldschmidt) 687*. — Darst. eines violettschwarzen bis schwarzen Farbstoffes aus einem Gemisch v. α_1-α_4- u. α_1-α_2-Dinitronaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 687*. — Darst. Baumwolle direkt färbender sekundärer Disazofarbstoffe (Farbenfabriken) 688*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 688*. — Darst.

v. Rufs aus Acetylen (Berger & Wirth) 688*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen mit α_1-β_3-Naphtylendiamin-β_3-sulfos. in Mittelstellung (Kalle & Co.) 688*. — Teerfarbstoffe (Teyxeira) 819. 992. — Darst. schwarzer Azofarbstoffe (Kinzlberger u. Co.) 964*. — Erzeugung eines schwarzen Diazofarbstoffes auf Baumwolle (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 965*. — Darst. v. braunen Beizenfarbstoffen (Cassella u. Co.) 965*. — Darst. neuer sekundärer Disazofarbstoffe (Farbenfabriken) 965*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon (Badische Anilin u. Sodafabrik) 965*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukosulfoss. d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 966*. — Darst. von wasserlöslichen blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon) Badische Anilin- u. Sodafabrik) 966*. — Darst. v. Sulfoss. stickstoffhaltiger Anthracenfarbstoffe (Farbenfabriken) 966*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_4-sulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 966*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 966*. — Darst. von Parafuchsin u. Fuchsin mittels p-Amidobenzylalkohol (Kalle u. Co.) 967*. — Überführung d. Nitroamidophenolsulfos. in blaue, beizenfärbende Monoazofarbstoffe (Ges. für chem. Ind.). 967*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Acidylderivv. d. α_1-Amido-α_2-naphtols (Witt) 967*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen unter Anw. d. Amidobenzylsulfoss. (Kalle u. Co.) 1128*. — Darst. alkaliechter grüner Farbstoffe d. Malachitgrünreihe (Geigy u. Co.) 1128*. — Darst. v. Azofarbstoffen unter Anw. von α_1-β_3-Naphtylendiamin-β_3-sulfos. (Kalle u. Co.) 1128*. — Darst. v. Diazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-Disulfos. (Aktienges. f. Anilinfarb.) 1128*. — Darst. eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1165*. 1166*. — Darst. v. Dichloroxypurin (Böhringer & Sne.) 1167*.

Anstrichfarben und Lacke.

Dars. v. Lacken (Flemming) 158*. — Definition v. Lack (Toch) 449. — Darst. eines schnell trocknenden Bernsteinlackes (Beck) 512*. — Darst. v. Asphaltholz mit Metalldrahteinlage (Kauert) 512*. — Konservieren v. Bildern (Wendt) 512*. — Schnelltrocknender Firnifs (The Petroleum Prod. Syndicate) 512*. — Darst. v. Druckflächen (Herkomer u. Cox) 927*. Polieren v. Holz (Kapmeyer) 928*. — Darst. von Lsgg. von Collodiumwolle (Schlumberger) 928. — Darst. einer Isoliermasse (Jensen) 928*. — Anstrichfarbe (Fritzsche & Co.) 928*.

Photographie.

Einw. gewisser Metalle auf eine photographische Platte (Russell) 449. — Darst. v. abziehbarem Negativpapier (Wellington) 560*. — Photochemische Unters. (Cohen) 652. — Darst. von kupferstichähnlichen Photographien (Mendelssohn) 720*. — Darst. v. Glasradierplatten (Löhler u. Müller) 807*. — Darst. von Pigmentbildern ohne Übertragung (Lumière) 1168*. — Darst. farbig erscheinender Photographien (Joly) 1168*.

Harze und ätherische Öle.

Terpentinöl (Conradson) 449.

Faserstoffe.

Entfärbung v. Mineralölflecken aus Baumwolle (Pentecost) 239. — Aufbereitung v. Pflanzenfasern für d. Textil-Industrie (Bilderbeck-Gomefs) 534*. — Verh. der Baumwolle u. Schafwolle gegen Chlormagnesium- und Chloraluminiumlsgg. (Breinl und Hanofsky) 507. — Carbonisiermaschiene (Lekeur) 608*. — Vorrichtung zum Reinigen v. Wolle (Maertens) 1088*.

Beschweren d. Seide (Wardle u. Bell) 78. — Seidenverfälschung (Bell) 79. — Verfälschung von Seide (Langdon) 239. — Darst. v. langen Fäden aus Seidenraupen (Millar) 1088*.

Undurchlässiger Stoff aus Gewebe u. Chromgelatine (Badon) 158*. — Darst. eines in W. löslichen Deriv. der Cellulose, genannt „Viscoid" (Cross) 655*. — Gelsolin (Tortelli) 819. — Maschine zum Entrinden v. Pflanzenstengeln (Macdonald). 927*. — Stumpfmachen d. Rofshaare bei Rofshaarstoffen (Winkler) 1127*.

Siebwalze für Papiermaschinen (Kufferath) 535*. — Vorrichtung zur Trennung von Gasen u. Fll. unter Druck, insbesondere beim Sulfitkochprozefs (Drewson) 608*. — Sortieren d. Holzspäne für d. Cellulosefabrikation (Dietrich) 927*. — Darst. v. Anstrichfarbe für Papier (Wolberg) 927*. — Entfasern von Lumpen (Albert) 1088*.

Brennmaterialien.

Öfen mit ununterbrochenem Brennkanal (Matern) 608*. — Briketfabrikation (Engels) 608*. — Aufbereiten von Kohle (Meyer) 608*. — Einstampfen d. Kohle (Quaglio) 928*.

Die in Italien verbrauchten Leuchtöle (Volpi u. Ruggeri) 992. — Chem. Verh. d. Erdöle (Zaloziecki) 1128.

Kühlvorrichtung zur Gewinnung d. Paraffins (Wernecke) 559*. — Die Menge v. Schwefel, die beim Verkoken v. Kohlen im Koks verbleibt (v. John) 720. — Verkoken von Braunkohle (Nagy) 923*. — Trockne Destillation des Holzes (Schmidt) 1016*. — Reinigung v. Erd-, Schweelteer- und Steinkohlenteerölen (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1126*.

Leuchtgasbereitung (Gielis) 585*. — Karburiervorrichtung (Cabrié) 585*. — Darst. v. Selbstzündern für Leuchtgas (Duke) 585*. — Gasbehälter mit Vorrichtung zur Darst. v. Acetylengas (Kern) 536*. Reinigen u. Aufspeichern v. Gas (Bauermeister u. Bell) 608*. — Darst. v. Acetylengas (Bragrock) 608*. — Trocknen v. Acetylengas (Dickerson u. Suckert) 923*. — Acetylengaserzeuger (Schroers jr.) 923*; (Webb jr. u. Kelly) 923*. — Entfernen d. Graphits aus Gasretorten 923*. — Acetylenentwickler (Turney) 1088*. — Gasentwickler für Acetylen (Turr) 1088*.

Anw. d. Acetylene zur Beleuchtung (Bullier) 449. — Glühkörper (Langhans) 608*. — Neuerung an Umlaufreglern (Berlin-Anhaltische Maschinenbau Akt.-Ges.) 608*. Theorie des Gasglühlichts (Bunte) 1123.

Vergleichung v. Heizgasen (Slocum) 450. — Best. d. Brennwertes v. Kohlen mittels d. Mahler'schen Kalorimeters und nach Jüptner's empirischer Formel (v. Jüptner) 719.

Zünd- und Sprengstoffe.

Rauchlose Pulver (Maxim) 450. — Dynamitmanufaktur (Barton) 450. — Pyrocollodion 451. — Wasserdichter und schlagwettersicherer Überzug für Sprengpatronen (Mutzka) 586*. 720*. — Zündschnur (Westfälisch-Anhalt. Sprengstoff-Aktiengesellschaft) 536*. — Anwendung perchlorathaltigen Kalisalpeters in der Pulverfabrikation (Kelbetz) 652. — Darst. von Sprengstoffen (Geserich) 928*. — Gelatinieren v. Nitrokörpern (Bielefeld) 928*. — Darst. zementhaltiger Reibmasse für Zündhölzchen (Schlesinger) 928*. — Darst. von elektrischen Glühzündern (Linke) 928*. — Darst. v. Zündschnüren (Westphälisch-Anh. Sprengstoff-Aktiengesellschaft) 1168*.

Leder und Gerberei.

Darst. v. Mustern auf Leder (Zingraf) 158*. — Behandlung v. Fellen u. Häuten (Diehl) 585*. — Durchsichtigmachen u. Härten v. Tierhäuten (Lehfeldt) 585*. Vorrichtung zum kontinuierlichen Gerben in Trommeln (Schmidf u. Landini) 652*. — Unterss. über lohgare Leder u. deren Zus. (Bartel) 819. — Beschleunigung d. Extraktgerbens (Mitscherlich) 927*. — Degras (Tortelli) 992. — Extraktionsverfahren für Gerbstoffe (Diehl) 1064*. — Gerbeprozesse (Knapp) 1124.

Verschiedenes.

Darst. künstl. Fourniere (Köster u. Fesenmeyer) 512*. — Darst. einer fischbeinartigen Substanz aus Knochen (Hunkemöller 512*. — Verzierung od. Musterung v. Holz (Tschofen) 534*. — Darst. wasserdichter Überzüge (Grist) 534*. — Darst. v. Federkielen (Heisler) 927*. — Darst. v. unentzündbarem Celluloid (Asselot) 927*. — Gummieren d. Innenseite von Schläuchen (Warmuth) 1087*. — Darst. einer formbaren, gut haftenden Schmelzmasse (Güttler) 1087*. — Darst. v. Klebstoffen (Mitscherlich) 1126*. — Darst. v. Steifeinlagen für Kragen (Schürmann) 1126*. — Farbenhautbelag für Fufsbödenoder Wandflächen (Müller) 1127*.

Bibliographie.

Seite 79. 158. 451. 508. 583. 604. 784. 820. 876. 963. 1014. 1124.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 1. 7. Juli.

Apparate.

A. E. Munby, *Ein Bunsenbrenner für Acetylen.* Acetylen eignet sich sehr gut zum Ersatz des Leuchtgases für Heizzwecke an Orten, wo kein Leuchtgas vorhanden ist. Der innere Durchmesser des Bunsenbrenners darf nicht gröfser als 5 mm sein, oder mufs wenigstens an der Öffnung so weit verengt werden, weil sonst die Flamme leicht durchschlägt. Die Öffnung für Zuführung des Gases darf nur so grofs sein, dafs bei 6 Zoll Wasserdruck ein Kubikfufs Acetylen in der Stunde hindurchgeht Bei diesem Verbrauch erhält man eine Heizflamme der üblichen Beschaffenheit. Die Luftzuführung ist dieselbe wie bei einem gewöhnlichen Bunsenbrenner. Der Brenner wird, wenn er nicht gebraucht wird, mit einer Kappe bedeckt, damit die Gaszuführungsöffnung nicht durch Staub verkleinert wird. Das Gas wird in einem App. erzeugt, der bei Benutzung aller angeschlossenen Brenner das Gas unter 7 Zoll Wasserdruck liefert. Dabei werden blaue Flammen erhalten, die auf $^1/_4$ einer gewöhnlichen Bunsenflamme verkleinert werden können, ehe sie zu leuchten beginnen. Die Flamme ist sehr klein und bewirkt kleine Schmelzungen so gut wie eine Gebläseflamme. Bei gleichen Volumen verbrannten Acetylengases oder Leuchtgases giebt die Acetylenflamme etwa doppelt soviel Hitze. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 103. [6/5.*].) BODLÄNDER.

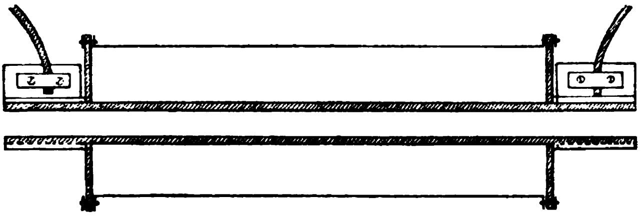


Fig. 1.

Demetrio Helbig, *Über einen röhrenförmigen elektrischen Ofen.* Der im Folgenden beschriebene elektrische Ofen bietet den Vorteil, dafs mit demselben die Temperatur konstant gehalten und das Glühen über längere Zeit fortgesetzt werden kann. Eine Kassette von Eisenblech von rechteckigem Durchschnitt trägt an beiden Enden durchbohrte Böden von refraktärer Substanz (Asbestpapier, komprimierte Magnesia etc.). Durch die Durchbohrungen läuft ein Kohlenrohr (0,5 m Länge; 0,02 m lichte Weite; 0,005 m Wandstärke), das an beiden Enden starke Eisenmuffeln zur Aufnahme der kupfernen Leitungsdrähte trägt. Wird die Intensität des Stromes nach und nach gesteigert, so erhält man im Kohlenrohr Temperaturen nahe der Weifsglut. Mit einem Strome von 250 Ampère und 40 Volt kann ein Rohr aus BAYEUX-Porzellan in 6 Min. in einen Zustand versetzt werden, in welchem es gezogen und gebogen werden kann. Hält man mit einem Rheostaten den Strom konstant, so bleibt damit auch die Temperatur des Ofens eine konstante. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 314—15. 2/5. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

C. von Seelhorst, *Schnellwage zur Bestimmung kleiner Gewichte.* Der ungleicharmige Wagebalken (Fig. 2) besteht aus Messing und ruht auf einer Stahlschneide in einem Stahllager. Der lange Arm mifst 75 cm, der kurze von Schneide zu Schneide 2 cm. Das am kurzen Arm aufgehängte Gewicht pendelt auf einer Schneide. Die Skala ruht auf einem freistehenden Stativ, welches leicht beweglich sein mufs, damit sie durch ganz leichtes Schieben gegen den Zeiger als Bremse gebraucht werden kann. Der lange Arm trägt kurz vor seiner Spitze ein Schälchen, welches zur Aufnahme des zu wägenden Objektes dient. Zum Wägen von Getreidekörnern ist die Wage ohne weiteres zu benutzen; die Skala ist für den Zweck in Zenti- und zwei Milligramme eingeteilt. Zum Wägen gröfserer Gewichte hängt man an den langen Arm,

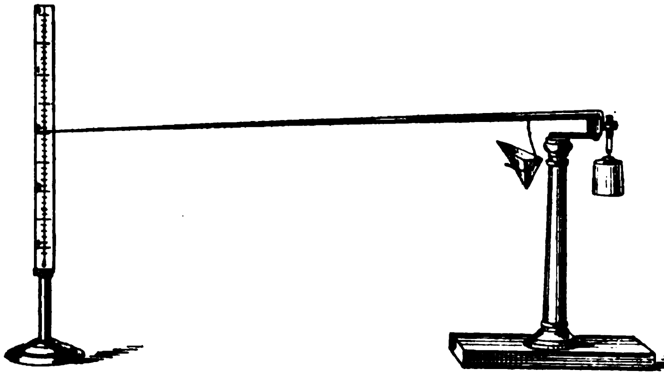


Fig. 2.

der dazu eine kleine Einkerbung hat, einen gebogenen Aluminiumdraht auf u. setzt in die Schleife desselben eine Papierdüte. Das Gewicht des kurzen Armes beschwert man entsprechend durch Bleiringe. Da der Weg, den die Zeigerspitze zurückzulegen hat, ein sehr grofser ist, kommt man mit einer Skala bei Bestimmung von Gewichten, welche stark differieren, nicht aus. Man mufs zwei oder drei anfertigen u. für jede eine entsprechende Beschwerung des kurzen Wagearmes vornehmen. Zum Tragen der Skalen dient ein Holz von quadratischem Querschnitt, welches einfach gedreht wird. Vf. benutzt Einteilungen von 1; $^1/_{10}$ und $^2/_{100}$ g. Die Herstellung der Skaleneinteilung ergiebt sich von selbst. Der Apparat wird vom Mechaniker RUDOLPH, Göttingen, Weender Strafse, angefertigt. (J. Landw. **45**. 203—6. 25/8. Göttingen.)

HAEFCKE.

G. Jaumann, *Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen.* Der in Figur 3 in $^1/_9$ natürlicher Gröfse abgebildete Regulator arbeitet in folgender Weise: Bei der gezeichneten Stellung des Quecksilbers ist im Raume *A* der gröfste Druck. Die Wasserluftpumpe saugt durch die kleine Öffnung bei *b*. Das Quecksilber steigt während 140 Sek. aus *C* in dem galgenförmigen Barometerrohr *c a* auf, bis es durch die kleine Öffnung *a* ausfliefst. Dies geschieht bei einem der Höhendifferenz *a c* entsprechenden Unterdruck in *A*. Hierbei hat das Quecksilber in der an *A* angeschlossenen TÖPLER'schen Pumpe seinen tiefsten Stand erreicht. Während 25 Sek. rieselt jetzt das Quecksilber aus *C* nach *A*, während derselben Zeit strömt die Luft aus dem zu evakuierenden Rezipienten in den Saugraum der TÖPLER'schen Pumpe. Hierauf strömt Luft von aufsen durch *c a* nach *A*. Während 70 Sek. steigt nun das Quecksilber in der TÖPLER'schen Pumpe, und zwar — der engen Öffnung bei *a* wegen, und weil die Wasserluftpumpe bei *b* fortgesetzt saugt — zum

Schlufs sehr sanft, so dafs kein Anschlagen zu fürchten ist. Gleichzeitig fällt das Quecksilber in *A* und steigt in *fd*, worauf plötzlich genau dieselbe Menge Quecksilber von *d* nach *C* fliefst, welche vorher von *C* nach *A* gesogen wurde, und das Spiel des Regulators von neuem beginnt.

Um den App. in Stand zu setzen, giefst man zunächst Quecksilber oben ein, so dafs es bei *f* schliefst, bei *d* überfliefst und bis *C* steigt. Sodann setzt man die Wasserluftpumpe in Gang. Das Quecksilber mufs *d* gerade erreichen, wenn in *A* der gröfste Druck eingetreten ist. Fliefst es zu früh über, so mufs man etwas davon

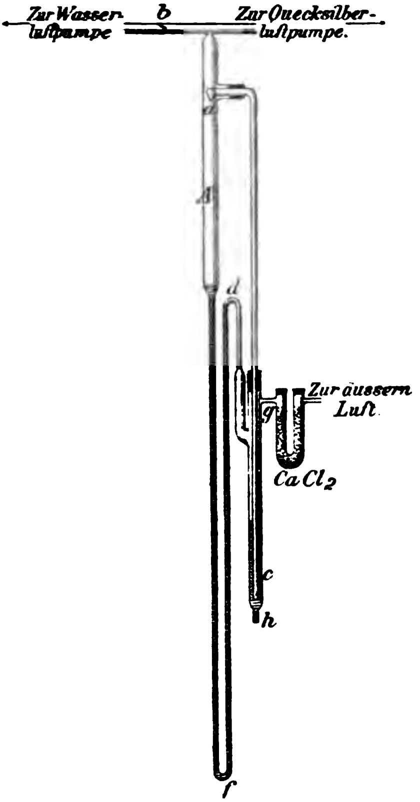


Fig. 3.

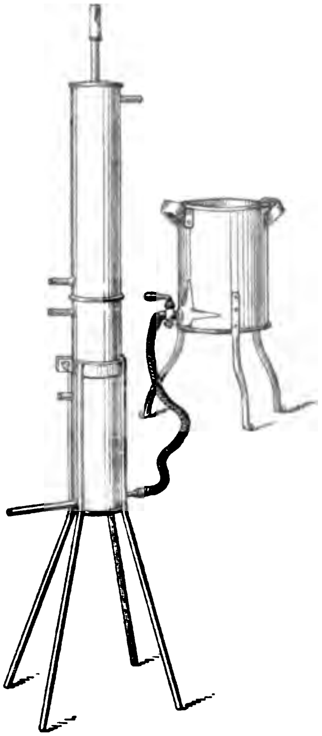


Fig. 4.

bei *h* ablassen, fliefst es gar nicht oder nicht mit Sicherheit über, so mufs man etwas Quecksilber bei *g* einsaugen lassen. Das Barometerrohr *c a* hat 2 mm lichte Weite, es ist bei *c* nicht verengt, bei *a* in eine Spitze ausgezogen, welche scharf nach unten gebogen und dort, wo sie den fünften Teil der Dicke des Rohres hat, glatt abgeschnitten ist. Die enge Öffnung *b*, durch welche die Wasserluftpumpe saugt, mufs durch wiederholte Versuche gerade so eng gemacht werden, dafs in *A* der stationäre Unterdruck von ca. 5 cm sich einstellt, wenn die Luft frei durch *c a* einströmt, d. h. es mufs durch allmähliches Zuschmelzen von *b* erreicht werden, dafs das Quecksilber bei *d* nicht früher überfliefst, als bis es in *A* nur mehr 5 cm über *d* steht.

Das Justieren des App. besteht also aus dem Zuschmelzen von *b* und dem zugeordneten Ablassen von Quecksilber bei *h*. Während desselben kann die Queck-

silberluftpumpe ohne Gefahr angeschlossen werden, weil ihre Exkursionen zu klein und zu langsam sind, solange der Regulator nicht gut justiert ist, vorausgesetzt, dafs man die Öffnung *a* nicht weiter gemacht hat, als oben angegeben. Um den einmal justierten App. in u. aufser Gang zu setzen, genügt es, die Wasserluftpumpe in u. aufser Gang zu setzen. Die Wirkung des Regulators ist genau regelmäfsig u. verläfslich. (Wiedemann's Ann. **61**. 204—5. 1/5. [28/12. 96.] Prag. Phys.-chem. Inst. d. dtsch. Univ.) Arendt.

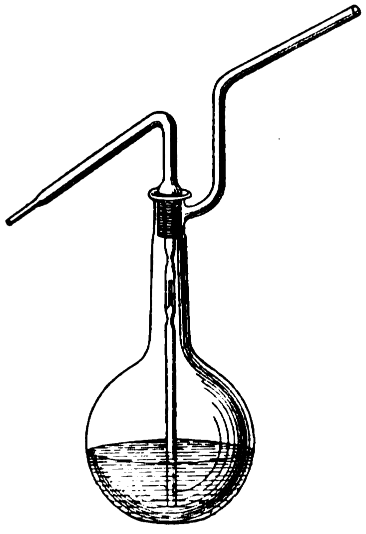


Fig. 5.

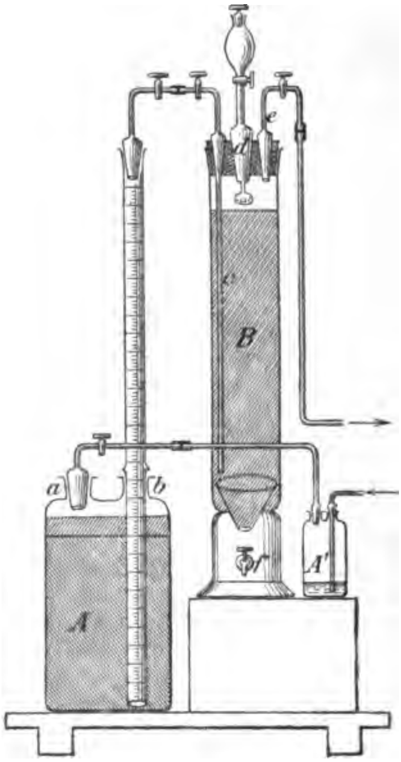


Fig. 6.

Ervin E. Ewell, *Neue Form von Kühler für Destillation von Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt.* Der einfache App. (Fig. 4 S. 3) besteht aus einer Blockzinnkühlschlange, die mit zwei kupfernen Behältern umgeben ist. Der obere Kupfermantel wird von Leitungswasser durchflossen, während der untere mit Eiswasser gefüllt ist, um eine vollständige Kondensation der Dämpfe zu bewirken. Der Eiswasserkühlraum wird durch einen besonderen Behälter nach Bedürfnis gespeist. Die Kühlschlange hat 24 Windungen in jeder Kühlkammer von $^3/_8$ zölligem Blockzinnrohr; jede Kühlkammer bietet 220 Quadratzoll Kühlfläche dar. Das Siedegefäfs wird auf eine wenig Hg enthaltende Platte gestellt, die mit Dampf geheizt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 398—99. Mai [15/3.]. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agricult.) Hefelmann.

A. R. Wahl, *Über eine Verbesserung der Filterflaschen.* Vf. versieht die Filterflasche mit einem Glashahn, welcher geschlossen wird, wenn die Flasche evakuiert

ist; die Filtration geht dann ohne Saugpumpe weiter von statten, so daſs letztere zu anderen Zwecken verwendbar wird. Als Manometer kann man in das Innere der Flasche ein oben zugeschmolzenes, unten offenes Röhrchen einstellen, welches sich in dem Maſse mit Fl. füllt, als die Luftverdünnung abnimmt. Bezugsquelle: Kähler & Martini, Berlin W. (Chem.-Ztg. **21**. 415. 26/5.) Meyer.

Max Stuhl, *Über eine neue Spritzflasche mit Hahnstopfen- und Ventilverschlufs zur Vermeidung des Verdampfens und der Verschmutzung der Spritzflüssigkeit.* Wie Fig. 5 S. 4 zeigt, hat die Kappe des oben eingeschliffenen Spritzrohres ein seitliches Loch zur Kommunikation mit dem äuſserlich am Kolben befindlichen Blasrohre. Nach dem Gebrauch der Spritzflasche dreht man das Spritzrohr ein wenig und schlieſst so die Fl. nach auſsen hin ab, schützt sie also vor Verdunstung u. vor dem Eindringen von schädlichen Gasen, Bakterien etc. Die Flasche ist gesetzlich geschützt. Fabrikant Max Stuhl, Berlin NW. (Chem.-Ztg. **21**. 396. 19/5.) Meyer.

A. J. J. Vandevelde, *Über einen neuen Apparat zur Reinigung der Gase.* Vf. hat einen App. konstruiert, welcher den Widerstand vermeiden soll, den die üblichen Konstruktionen dem Durchgang der Gase entgegensetzen; auſserdem soll Reinigung u. Neufüllung vereinfacht werden. Die Woulff'sche Flasche *A* (s. Fig. 6 S. 4) dient zur Absorption der CO_2, das cylindrische Gefäſs *B* zum Trocknen. Die Gase treten, nachdem sie in *A'* eine kleine Flasche mit H_2SO_4 passiert haben, durch das eingeschliffene Rohr *a* ein. *A* ist mit festem Kali beschickt, welches mit etwas ungelöschtem Kalk überschichtet wird. Das weitere Rohr *b* enthält Natronkalk. Die Füllung von *A* und *b* kann sehr lange benutzt und gegebenen Falles sehr leicht erneuert werden. Durch *c* treten die Gase in den Turm *B* ein. Letzterer wird nach Entfernung des Trichterrohres *d*, welches unten in eine brausenförmig durchlöcherte kleine Kugel endigt, mit Glasscherben gefüllt, über welche man nach Einsetzen von *d* konz. H_2SO_4 laufen läſst. Um die Trockenfl. zu erneuern, schlieſst man den Hahn des Rohres *e* und öffnet den Heberarm des Tubulus *f*; wenn die verbrauchte S. ausgeflossen ist, schlieſst man *f*, öffnet *e* und läſst neue Schwefels. einflieſsen. Die gereinigten Gase entweichen durch *e*. Der App. ist sehr wirksam und läſst sich z. B. mit Vorteil für Verbrennungen benutzen. Derselbe wurde angefertigt von Schmidt & Vanderelst in Schmiedefeld. (Chem.-Ztg. **21**. 445. 2/6. Gent. Univ.-Lab.) Meyer.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Foerster, *Über das Kupfervoltameter* (Forts. v. **97**. I. 1145). Die Ansäuerung der Cu-Lsg. wirkt durch Verminderung des Widerstandes vorteilhaft. Um durch den Säurezusatz die Löslichkeit des $CuSO_4$ in der Fl. nicht störend zu vermindern, empfiehlt es sich, die Lsg. hinsichtlich $CuSO_4$ u. H_2SO_4 etwa normal zu machen (125 g $CuSO_4$ + $5H_2O$ und 50 g H_2SO_4, D. 1,84, auf 1 l). Die durch Mitwirkung des Luftsauerstoffes bei $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 gel. Menge Cu erwies sich durch Vers. des Vf.'s fast gleich der bei $^1/_{1000}$N.-H_2SO_4 in Lsg. gegangenen. Die Einw. der Luft hierbei dürfte demnach sehr untergeordnet sein; offenbar wird der Luftsauerstoff von den Cuproionen der Lsg. absorbiert. Des weiteren folgt hieraus, das Vanni's Vorschlag, den Elektrolyt zur Verminderung der Voltameterfehler nur schwach anzusäuren, auf eine ungenaue Annahme basiert und unzweckmäſsig ist, zumal da aus ganz schwach saurer Lsg. sich abscheidendes Cu leicht knospig wird und bei höherer Stromdichte an den Kathodenrändern ausblüht; aus stark saurer Lsg. fällt das Cu stets als glatter, gleichmäſsiger Überzug. Oettel (Chem.-Ztg. **17**. 543 u. 77; C. **93**. I. 970) verringert erheblich die Ungenauigkeiten des Cu-Voltameters durch Zusatz von A. (1 l W., 150 g $CuSO_4$ + 5 aq., 50 g H_2SO_4, 50 g A.). Der zugefügte A. wirkt günstig durch Zers. der an der Anode auftretenden HSO_4, falls die Anode aus Pt; besteht dieselbe aus

Cu, so ist nach Verss. des Vf.'s die günstige Wirkung des A. in Verminderung der Cupriionen zu suchen; dies hat zur Folge, daſs die Möglichdeit der Entstehung von Cuproionen herabgesetzt wird, ohne eine Änderung der absoluten Konzentration des $CuSO_4$ in der Lsg. zu bedingen. Bei höheren Stromdichten ist die günstige Wirkung des A. nicht so merkbar, als bei niedrigen. OETTEL will bis zu 0,06 Amp./qdm herab genaue Ergebnisse erhalten haben. Vergleichende Bestimmungen des Vf.'s mit Cu- und Ag-Voltameter zeigen jedoch, daſs nach der Arbeitsweise OETTEL's bei 0,05 Amp./qdm schon recht erhebliche Fehler auftreten können, daſs jedoch bei $>$0,4 Amp.-qdm sichere Werte resultieren. Stromstärken von einigen Hundertsteln Amp. lassen sich durch richtige Wahl der Stromdichte noch genügend scharf, und solche von 0,01—0,005 Amp. mit einem Fehler von etwa 0,5 °/₀ bestimmen. Für letzteren Fall wählt man als Kathode 1 mm starken, am Ende breit geklopften Cu-Draht. Der Widerstand eines so hergestellten Cu-Voltameters lieſs sich auf wenige Ohm beschränken.

III. **Verfahren, um geringe Strommengen mittels des Cu-Voltameters mit Sicherheit zu messen.** Durch Ausschluſs der Luft erreicht Vf. dies Ziel. Als Voltameter dient folgende Vorrichtung. Ein zylindrischer Batteriebecher von 600 ccm Inhalt wird mit groſsem Gummistopfen dicht verschlossen. Durch den Stopfen führen zwei starke Cu-Drähte, welche mit den etwa 40 qcm groſsen Anoden aus reinstem elektrolytischen Cu vernietet sind. Zwischen den Anoden und parallel zu ihnen ist die Kathode aus dünnem Pt-Blech angeordnet. Ihr angeschweiſster Zuleitungsdraht ist am unteren Ende in ein dünnes Glasrohr eingeschm. und dieses mit Gummischlauch in ein durch den Stopfen führendes Glasrohr eingedichtet. Man benutzt Kathoden von verschiedener Gröſse; die kleinste durch Breitklopfen eines 0,5 mm starken Platindrahtes hergestellt. Zwischen Kathode und je einer Anode münden zwei durch den Stopfen geführte Gaszuleitungsrohre, welche mittels Dreiweghahn an einen Wasserstoffapp. angeschlossen sind. H wird durch $KMnO_4$-Lsg., alkal. Pyrogallollsg. und W. gereinigt, strömt dann durch den Elektrolyt aus der Zelle in eine kleine, etwas W. haltende Waschflasche und aus dieser durch eine kapillare Spitze in die Luft. Vor dem Gebrauch wird $^1/_4$ Stunde lang ein lebhafter H-Strom durch den mit dem Elektrolyt beschickten App. geleitet und während der Strommessung ganz langsam das Gas durchströmen gelassen. Als Elektrolyt wählte Vf. $^1/_{10}$—$^1/_{20}$N.-Lsg., welcher H_2SO_4 zur Stärke einer Normallsg. zugesetzt. Die Anoden werden mit Pergamentpapier umhüllt, wodurch der Zutritt von Cuproionen zu den Anoden auf ein Minimum herabgesetzt wird. Vergleichende Bestimmungen mit dem vorbeschriebenen App. und dem Ag-Voltameter bewiesen die Brauchbarkeit für geringe Strommengen:

Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./qdm	Versuchsdauer Stunden	Cu im Cu-Voltameter	Cu berechnet aus Ag-Voltameter	Differenz
0,05	0,36	5	0,2810	0,2808	+0,0002
0,025	0,18	6	0,1626	0,1624	+0,0002
0,01	0,1	14	0,1594	0,1593	+0,0001
0,0054	0,05	17	0,1030	0,1029	+0,0001
0,0025	0,024	Über Nacht	0,0420	0,0425	—0,0005
0,0010	0,05	„ „	0,0162	0,0164	—0,0002
0,00025	0,025	Etwa 40	0,0115	0,0122	—0,0007

Wird der Elektrolyt mit Cuproionen gesättigt, so werden die Fehler entsprechend der vom Vf. gegebenen theoretischen Grundlage noch kleiner, z. B. angewandt als Elektrolyt 2N.-Lsg. mit H_2SO_4 zu $^1/_{100}$N.-Lsg. versetzt und durch mehrstündige Elektrolyse mit 0,1 Amp./qdm bei 100° mit Cuproionen gesättigt, beobachtet:

Amp.	Amp./qdm	Cu im Cu-Voltameter	Cu nach Ag-Voltameter	Differenz
0,0025	0,003	0,0420	0,0419	+0,0001
0,0010	0,0012	0,0181	0,0178	+0,0003

IV. Über einige weitere bei der Benutzung des Cu-Voltameters in Betracht kommende Gesichtspunkte. Die Kathodenstromdichten dürfen nur bis zu einem durch die Konzentration des Elektrolyts gegebenen Maximum gesteigert werden, bei Überschreitung dieses Wertes scheidet sich Cu pulverig ab. Diese Grenze erhöht sich mit der Konzentration, z. B. für 2 Äquivalentgrammgewichte $CuSO_4$ etwa 10 Amp./qdm., etwa 1 Amp./qdm für 1 Grammäquivalent, etwa 0,15 Amp./qdm für 0,05 Grammäquivalent. Vf. empfiehlt 2 Amp./qdm nicht zu überschreiten, während der Elektrolyt hinsichtlich $CuSO_4$ und H_2SO_4 normal ist. Aus dem Gewichtsverlust der Anoden läfst sich die Elektrizitätsmenge nicht bestimmen. (Z. f. Elektrochemie 3. 493—97. 20/5. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch. Dresden.) Schmitz-Dumont.

Anton Schrader, *Zur Elektrolyse von Gemischen.* Bei Elektrolyse von $CuSO_4$ u. H_2SO_4 in wss. Lsg. wird an der Kathode Cu u. H abgeschieden; ein Teil dieses H fällt wiederum Cu aus. Um zu bestimmen, welcher Teil des primär auftretenden H unter verschiedenen Versuchsbedingungen Cu ausfällt, ermittelte Vf. zuerst das Verhältnis x, in welchem sich der Strom zwischen beide Elektrolyte teilt. Hierzu schlug er das von Hittdorf angewendete Verf. ein: Ermittelung der Überführungszahlen für die Komponenten des Gemisches durch analyt. Best., der Abnahme, bezw. Zunahme der Ionen an Anode und Kathode. Als Elektrolysierapp. wurde die Vorrichtung Fig. 7 benutzt, welche durch die Quetschhähne *B* u. *C* getrennte Entnahme der Elektrodenfl. erlaubt. Volum des ganzen App. 150 ccm; die Linien *a* und *b* teilen den Gesamtraum in drei gleiche Teile. Als Vorversuch wurde gemischte Lsg. von KJ und KCl elektrolysiert, dann von $CuSO_4$ u. H_2SO_4, schliefslich von Essigs. und Ag-Acetat. Nach Feststellung des Faktors x für wechselnde Konzentrationen und Äquivalentverhältnisse des Gemisches von $CuSO_4$ u. H_2SO_4 wurde das bei Elektrolyse unter den gleichen Bedingungen an der Kathode abgeschiedene Cu gewogen. Sein Überschufs über das mittels x berechnete primär abgeschiedene Cu gab dann den Wert für das sekundär durch H ausgefällte. Die Resultate der Arbeit sind folgende: 1. Aus den gefundenen Überführungszahlen des KCl; KJ — und $CuSO_4$; H_2SO_4 — Gemisches wurde die Änderung des Dissociationsgrades der Komponenten durch Mischung berechnet; für KCl; KJ ist das Verhältnis des Dissociationsgrades der Komponenten vor der Mischung gröfser als nach derselben; für $CuSO_4$; H_2SO_4 geht durch Mischen der Komponenten der Dissociationsgrad der H_2SO_4 zurück, der des $CuSO_4$ wächst. — 2. Die Überführungszahl der Essigs. nähert sich mit zunehmender Verd. dem theoretischen Wert n =

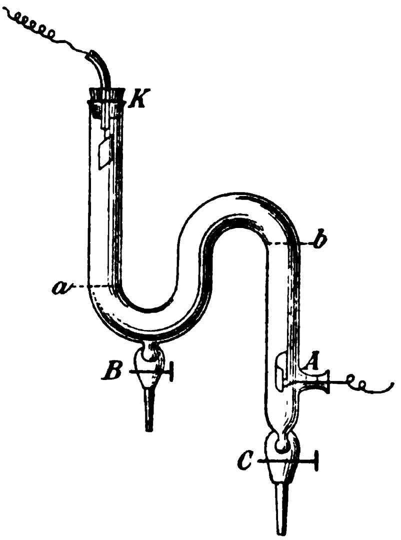


Fig. 7.

0,119, doch ist derselbe bei einer Verd. $v = 4$ noch nicht erreicht. — 3. Der Bruchteil σ des H, welcher Cu fällt, stellt sich annähernd dar durch $\sigma = \frac{A}{J+B}$; J = Stromdichte, A und B zwei Konstante, deren Werte in der Dissertation des Vfs. gegeben. (Z. f. Elektrochemie **3**. 501—5. 20/5. Physikal. Inst. der Technischen Hochschule Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Gourwitsch, *Die Anwendungen der Elektrolyse auf die organische Chemie.* Eine ausführliche Zusammenstellung der bisher über dieses Thema bekannt gewordenen Beobachtungen. Die Zusammenstellung betrifft die Litteraturangaben über die Synthesen durch Elektrolyse, über Substitutionsreaktionen, über Reduktionen, über elektrolytische Oxydation und über Elektrolyse organischer Verbb. durch Wechselströme, enthält aber keinerlei neue Experimente oder Beobachtungen. (Mon. scient. [4.] **11**. I. 409—15. Juni.) FROMM.

Wilfrid Irwin, *Die Ursache des Leuchtens der Kohlenwasserstoffflammen.* Gelegentlich einer Polemik mit LEWES über diesen Gegenstand (Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **15**. 80; C. **96**. I. 785) beschreibt der Vf. den folgenden Vers. Man leitet durch ein eisernes Rohr Leuchtgas und erhitzt den mittleren Teil, bis das ausströmende Gas seine Leuchtkraft verloren hat. Sieht man in das Rohr von der Mündung, während das Gas ausströmt, so erkennt man nur die rotglühende, von aufsen erhitzte Stelle des Rohrs, sieht aber weder ein Glühen, noch eine Abscheidung von Rufs im Inneren des Rohrs. Erst wenn man die Temperatur bis nahe zum F. des Schmiedeeisens steigert, tritt Rauch auf, aber auch dann noch kein Leuchten. Bläst man durch ein enges Rohr in die erhitzte Stelle Luft, so tritt ein helles Leuchten um die Ausströmungsöffnung auf, welches am stärksten ist, wenn kein Rauch aus dem offenen Ende des Rohrs austritt. Es ist also nicht nur Hitze, sondern auch Luft zum Leuchten erforderlich. Nach der Anschauung des Vf.'s werden zuerst die KW-stoffe unter B. von Bzl. und anderen wasserstoffarmen Molekülen gespalten. Im unteren Teil der leuchtenden Zone der Flamme beginnt die Zers. des Bzl. und der ähnlichen KW-stoffe, indem unter der Einw. des Luftsauerstoffs CO gebildet und C und CH_4 abgespalten wird. Das Leuchten tritt auf, wenn sich der abgespaltene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigt. Nur der soeben in der Flamme abgeschiedene Kohlenstoff hat die Fähigkeit, mit intensivem Licht zu Kohlenoxyd zu verbrennen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 296—97. 30/4. Manchester Section [5/3.*].) BODLÄNDER.

C. Killing, *Die Hypothese des Gasglühlichts.* Die Wirksamkeit der Glühkörper hat der Vf. darauf zurückgeführt, dafs in ihnen neben einem indifferenten, leicht auf Weifsglut erhitzbaren Körper ein anderer Stoff in feiner Verteilung zugegen ist, der leicht oxydiert und reduziert wird und dadurch eine intensive Sauerstoffübertragung auf das Leuchtgas bewirkt. Bei den Glühkörpern wird die Rolle des Sauerstoffüberträgers meist von den Oxyden des Cers gespielt. Aber auch katalytisch wirkende Metalle der Platingruppe können dasselbe bewirken. Zu diesen Anschauungen ist der Vf. unabhängig von MOSCHELES gelangt, der ähnliche Ansichten in amerikanischen und englischen Patenten niedergelegt hat. (J. f. Gasbel. **40**. 339—40. 22/5.) BODLÄNDER.

W. Spring, *Über das Absorptionsspektrum einiger farbloser organischer Körper und dessen Beziehung zur Molekularstruktur.* Es wurden die Spektren des W., mehrerer Alkohole, Ester, Säuren, Halogenverbb., Nitroverbb., des Acetons, Rohrzuckers, Benzaldehyds und mehrerer aliphatischer und aromatischer KW-stoffe untersucht. Die Längen der Röhren standen im Verhältnis der Molekulargewichte und betrugen z. B. für Methylalkohol 4 m, für Amylacetat 15 m. Füllt man von zwei hinter einander befindlichen Röhren die eine mit W., die andere mit A., so erhält

man das Absorptionsspektrum beider Fll. neben einander, und dasselbe findet auch statt, wenn eine Schicht wss. A. von entsprechender Dicke beobachtet wird. Die Temperatur übt keinen Einfluſs aus. Betreffs der Farbe der Fll. wurden durch die neuen Beobachtungen die früheren (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **31.** 246; C. **96.** II. 75) Beobachtungen bestätigt. Bei den cyklischen KW-stoffen lieſs sich durch seitliche Beleuchtung langer Röhren blaue Fluoreszenz beobachten. Diese scheint dem Benzolkern eigentümlich zu sein; nur im Terpentinöl fehlt die Fluoreszenz, weil vielleicht die langen Seitenketten den Einfluſs des Benzolkerns verdecken.

Von den anscheinend farblosen Fll. scheinen diejenigen von symmetrischem Bau, z. B. Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff keine Absorptionsbanden zu geben, während eine unsymmetrische Verteilung der Substituenten Bandenspektrum bewirkt. Die Anzahl und Lage der Banden ist vielfach eine additive Eigenschaft, insofern z. B. die Ester die Absorptionsbanden des A. und der S. besitzen. Nur bei sehr enger Vereinigung von zwei Gruppen beeinflussen sich dieselben derart, daſs die Banden der beiden Bestandteile des Moleküls ihre Lage verschieben oder zu einer resultierenden Bande zusammen fallen. Dies ist z. B. bei den Homologen des Bzl. der Fall, bei welchen die Benzolbande sich um so mehr der Methylbande nähert, je mehr Methylgruppen im Molekül vorhanden sind. Bei den Halogenderivaten tritt eine schwache Verschiebung der Banden nach dem brechbareren Teil des Spektrums ein, wenn Chlor durch Brom, und wenn Brom durch Jod ersetzt wird. Als allgemeines Ergebnis der zahlreichen, im einzelnen diskutierten Beziehungen zwischen Struktur u. Absorptionsspektrum der farblosen Verbb. betrachtet es der Vf., daſs im Einklang mit den Anschauungen von Kekulé eine organische Verb. als ein System anzusehen ist, in welchem die einzelnen Gruppen ihre Individualität noch nicht vollständig verloren haben. (Arch. Sc. phys. Genève [4.] **3.** 437—63. Mai. Lüttich.)

Bodländer.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *X-Strahlenphotographien von festen Legierungen.* Die Legierungen von Natrium mit Gold, deren Gefrierpunkte die Vff. früher (J. Chem. Soc. London **55.** 666; C. **89.** II. 1042) bestimmt hatten, wurden in dünne Platten geschnitten und mit Hilfe von X-Strahlen photographiert. Man kann wegen der gröſseren Durchsichtigkeit des Natriums für Lichtstrahlen die in der goldhaltigen Grundmasse vorhandenen Natriumkrystalle deutlich erkennen. Die Platten waren etwa 12 mm dick; die Abkühlung und Erstarrung war sehr langsam erfolgt. Reines Natrium zeigt keine krystallinische Struktur. Eine Legierung mit 3% Gold zeigt durchsichtige Natriumkrystalle, die durch dunkle Stellen getrennt sind. In einer 10% Gold enthaltenden Legierung sind die Natriumkrystalle kleiner und die dunklen Stellen gröſser. Die Natriumkrystalle haben das farnkrautartige Gefüge der Salmiakkrystalle. Wahrscheinlich krystallisiert auch Natrium regulär. Die eutektische Legierung mit 23,1% Gold zeigt keine krystallinische Struktur, weil die Krystalle beider Metalle, die sich gleichzeitig ausscheiden, zu klein sind. Eine Lsg., die man durch Sättigung von Natrium mit Gold weit oberhalb des F. von Natrium erhält, zeigt ein Netzwerk dunkler Nadeln, die augenscheinlich aus Gold bestehen, in einer aus der eutektischen Legierung bestehenden Grundmasse. Natriumkrystalle sind hier nicht ausgeschieden. Es wird hierdurch erwiesen, daſs der Prozeſs der Erstarrung von Legierungen genau vergleichbar ist, der Erstarrung von Salzlsgg. Die Methode ist auf Legierungen anwendbar, deren Bestandteile groſse Unterschiede in der Durchsichtigkeit für X-Strahlen besitzen; sie soll zunächst bei Aluminiumlegierungen geprüft werden. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 179. 105—7. [6/5.*].)

Bodländer.

James Walker und **Sydney A. Kay**, *Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wässerigem Alkohol.* (J. Chem. Soc. London. **71.** 489—508. — C. **97.** I. 787.)

Bodländer.

Harold Picton und **S. Ernest Linder**, *Lösung und Pseudolösung. Teil III. Die elektrische Konvektion gewisser gelöster Substanzen.* (J. Chem. Soc. London. **71**. 568—73. — C. **94**. II. 508.) BODLÄNDER.

Louis Kahlenberg, *Die relative Wirksamkeit der Antiseptika.* Der Vf. giebt eine kurze Erläuterung der Grundlagen u. der Entwicklung der modernen Lösungstheorien und schliefst hieran eine Besprechung von deren Anwendung auf die Deutung der pharmakologischen und physiologischen Wirkungen der Lsgg. Insbesondere werden die Unterss. von PAUL und KRÖNIG (Z. physik. Ch. **21**. 414; C. **97**. I. 327) und von SCHEURLEN und SPIRO (M. M. W. **97**) besprochen. Gemeinsam mit TRUE hat der Vf. im August 1896 in der Botanical Gazette Unterss. über denselben Gegenstand veröffentlicht, die von PAUL und KRÖNIG übersehen worden sind. (Pharmaceutical Review **15**. Nr. 4; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über den Teilungskoeffizienten und abnorme Diffusion.* Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen wird eine um so gleichmäfsigere werden, je mehr das System sich der kritischen Temperatur nähert, d. h. derjenigen, bei der beide Phasen ohne Änderung der freien Energie in einander übergehen. Hiernach ist es nicht auffallend, dafs Jodkalium sich in der Nähe des kritischen Punktes des A. beträchtlich im Alkoholdampf l. Unter denselben Gesichtspunkt fällt auch die Verteilung eines gel. Stoffes zwischen zwei flüssige Phasen, wobei als kritische Temperatur diejenige anzusehen ist, bei welcher die beiden Phasen in eine übergehen, also die beiden Fll. unbegrenzt mischbar werden. Auch die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei mischbaren Fll. hängt von der Anziehung jeder der beiden Fll. zu dem gel. Stoff ab. Nur läfst sich hier eine Verteilung nicht bei einem Gleichgewichtszustande nachweisen. Wohl aber lassen sich Thatsachen beobachten, die auf verschiedene Anziehung der Fll. zu dem gel. Stoff deuten, wenn man eine wss. Lsg. eines Farbstoffes mit einer alkoh. gleich konz. Lsg. desselben Farbstoffs überschichtet. Zahlreiche hierher gehörige Beobachtungen werden mitgeteilt. (Z. physik. Ch. **22**. 481—91. 18/5.) BODLÄNDER.

Wilh. Palmaer, *Über das Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen.* Es sollte durch sorgfältige Unterss. festgestellt werden, in wie weit die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen durch Vermeidung von Fehlerquellen zum Verschwinden gebracht werden können. Scheinbar reiner Zucker enthält oft so viel basische Asche, dafs dadurch ein Teil der S. neutralisiert wird. Es wurde Saccharose von KAHLBAUM verwendet, die 0,006% aus Kiesels. bestehender Asche enthielt. Als Gefäfse dienten nur Jenaer Glasgefäfse und Platinschalen, so dafs die Aufnahme von Alkali aus dem Glase auf ein Minimum beschränkt werden konnte. Das W. war rein. Zu berücksichtigen ist die Birotation des Invertzuckers, welche bewirkt, dafs die Drehung während der Beobachtung sich in dem Sinne ändert, der auf Zunahme der Inversion schliefsen lassen könnte. Es wurden Ablesungen nach 10 und 20 Minuten gemacht, aus denen die Drehung nach unendlicher Zeit mittels einer experimentell abgeleiteten Formel berechnet wurde. Die sorgfältig durchgeführten Bestimmungen ergaben für Konzentrationen der Wasserstoffionen zwischen 0,01 und 0,001 sehr angenäherte Proportionalität zwischen der Inversionsgeschwindigkeit ϱ u. Konzentration der Wasserstoffionen n_H; $\frac{\varrho}{n_H}$ beträgt in diesem Intervall 0,1844—0,1863. Dagegen ist für $n_H = 0,0939$ $\frac{\varrho}{n_H} = 0,2078$. Bei der gröfseren Konzentration wird die Wirkung der Wasserstoffionen durch die „Neutralsalzwirkung“ der undissociierten Moleküle beeinflufst. Bei den geringeren Konzen-

trationen fällt diese Neutralsalzwirkung weg und daher zeigt sich hier gute Bestätigung der theoretischen Folgerungen. (Z. physik. Ch. **22**. 492—504. 18/5. Upsala. Lab. von ARRHENIUS.) BODLÄNDER.

Eyvind Bödtker, *Über den Einfluſs des Wassers auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper in Alkohol und Äther.* Die Löslichkeit einiger Salze in A. oder Ä. wird durch einen geringen Wasserzusatz herabgedrückt. Dies ist auch beim Kupferchlorid, $CuCl_2 + 2H_2O$, der Fall, von dem sich 1,175 g in 5 ccm 99,3°/₀igem A. und 1,059 g in 5 ccm 94,3°/₀igem A. lösen. Bei weiterer Verd. steigt die Löslichkeit wieder. Das wasserfreie Kupferchlorid ist in W. sll.; aus der Lsg. scheiden sich Krystalle der Formel $CuCl_2 \cdot 2C_2H_6O$ aus. Bezeichnet man mit C_c die Konzentration des Kupfers, mit C_w die des Wasser, so ist bei Ggw. von wenig W. das Prod. $C_c \cdot C_w$ nahezu konstant, bei Ggw. von mehr W. das Prod. $C_c \cdot \sqrt{C_w}$. Das Prod. $C_c \cdot C^2_w$ nimmt mit dem Wassergehalt ab. Vielleicht erfolgt der Zerfall des Hydrats nach der Gleichung:

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O = CuCl_2 \cdot H_2O + H_2O.$$

In wasserreicheren Lsgg. müſsten dann Doppelmoleküle zugegen sein. Ähnliche Resultate ergaben Verss. mit Kobaltchlorid, dessen Hydrat $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in der alkoh. Lsg. vielleicht ebenfalls ein Molekül W. abspaltet. Vers. mit Chlorcalcium, Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Nickelchlorür blieben ergebnislos. In Ä. wurde die Löslichkeit der Oxals. geprüft. Sie nimmt bei steigendem Wassergehalt zunächst ab und dann zu. Das W. l. sich bei Ggw. von Oxals. leichter in Ä. als in reinem Ä. Einfache Schlüsse auf den Molekularzustand der Oxals. u. des W. im Ä. lieſsen sich aus diesen Verss. nicht ziehen. (Z. physik. Ch. **22**. 505—14. 18/5. Göttingen. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können.* II. Es wird eine graphische u. analytisch geometrische Darlegung der verschiedenen möglichen Gleichgewichte solcher Systeme gegeben. Besondere Fälle werden nicht diskutiert. (Z. physik. Ch. **22**. 515—35. 18/5. Leiden.) BODLÄNDER.

A. Ogg, *Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten.* Schüttelt man eine Lsg. von Silbernitrat mit Quecksilber, so scheidet sich Silber als Amalgam aus, und Quecksilber geht in Lsg. Umgekehrt wird aus Silberamalgam durch eine Merkuronitratlsg. Silber gel. Es ist also die Gleichung:

$$Hg + \overset{+}{Ag} = \overset{+}{Hg} + Ag$$

umkehrbar. Das Gleichgewicht zwischen den Mengen a, b und c des in der Lsg. enthaltenen Silbers und Quecksilbers und des im Amalgam enthaltenen Quecksilbers läſst sich durch die Gleichung $a = k\,b\,c$ ausdrücken, worin k konstant ist. Aus der Bestimmung des Gleichgewichtes bei 15,53 und 90° ergiebt sich für die Bildungswärme des Silberamalgams der Wert 2549—3444 cal. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. physik. Ch. **22**. 537—38. 18/5. Göttingen. Phys.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

W. Nernst, *Über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen.* Aus dem Begriff der elektrolytischen Lösungstension leitet der Vf. auf thermodynamischem Wege die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen einem Metallgemisch u. der wss. Lsg. der Metallverbb. ab. Die elektrolytische Abscheidung u. Auflösung von mechanischen oder homogenen Metallgemischen muſs so erfolgen, daſs an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblick gewahrt bleibt. Daraus ergiebt sich die Möglichkeit,

den Bruchteil der Elektrizitätsmenge zu berechnen, der an die Ionen jedes der beiden Metalle beim Übergang derselben in die Lsg. gebunden ist. (Z. physik. Ch. **22.** 539—42. 18/5. Göttingen.) BODLÄNDER.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik I. Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen.* Die Arbeit ist rein mathematischen Inhalts. (Z. physik. Ch. **22.** 545—89. 18/5.) BODLÄNDER.

G. Bakker, *Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.* Erwiderungen auf die Bemerkung von BAYNES: Z. physik. Ch. **21.** 556; C. **97.** I. 401. (Z. physik. Ch. **22.** 543—44. 18/5.) BODLÄNDER.

A. H. Bucherer, *Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht. Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Luther.* (Vgl. Z. physik. Ch. **22.** 85; C. **97.** I. 531.) Der Vf. führt weitere Gründe für seine Anschauungen an, daſs sich aus den Dampfdrucken der Elektrolyte und ihrer elektrisch neutralen Bestandteile die elektromotorischen Kräfte einfacher und richtiger bestimmen lassen, als aus den osmotischen Drucken der Ionen und den Lösungstensionen der Metalle. (Z. physik. Ch. **22.** 590—97. 18/5.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. E. Tutton, *Ein vergleichendes krystallographisches Studium der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium.* Die krystallographische u. optische Unters. der rhombischen Sulfate ergab für alle Eigenschaften eine regelmäſsige Änderung mit zunehmendem Atomgewicht. Die Molekularrefraktion jedes der gel. Salze ist annähernd gleich dem Mittel aus den drei Werten für die Molekularefraktionen nach den drei Elastizitätsaxen. Indessen ist sie für Kaliumselenat im gel. Zustande um 2,8% gröſser, für Rubidiumselenat um 1%, und für Cäsiumselenat ist sie um 0,5% kleiner. Analoges gilt für die drei Sulfate. Das Verhältnis der Molekularrefraktionen der drei Selenate ist dasselbe wie das der drei Sulfate, die Differenzen sind aber bei den Selenaten etwas gröſser. Beim Ersatz von Schwefel durch Selen steigen die Molekularrefraktionen nach der LORENZ'schen Formel um 3,4—3,8, nach der GLADSTONE'schen um 6,2—6,7 Einheiten. (Vgl. J. Chem. Soc. London. **65.** 628; C. **94.** II. 228; **95.** I. 590.) (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 180. [20/5*.].) BODLÄNDER.

W. A. Shenstone, *Beobachtungen über die Eigenschaften von einigen hoch gereinigten Substanzen.* (Proceedings Chem. Soc. **71.** 471—88. — C. **97.** I. 451.) BODL.

Armand Gautier u. H. Hélier, *Einwirkung des Lichtes auf Gasgemenge, deren Verbindung es bewirkt, insbesondere auf Gemenge von Chlor und Wasserstoff.* Vff. haben untersucht, ob das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122.** 566; C. **96.** I. 948) festgestellte Gesetz die Vereinigung von Gasen mit einander regiert, wenn die Vereinigung ohne explosive Verb. oder ohne Temperaturerhöhung unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde besonders das Gemisch von reinem H mit reinem Cl studiert. Die Darst. von reinem H ist leicht, diejenige von reinem Cl ist schwieriger. Um das Chlor frei von Chloroxyden mit Stickstoffprodd. zu erhalten, wurde reines MnO_2 aus dem Dichlorid mittels verd. HNO_3 gefällt, nach sorgfältigem Auswaschen mit 6 Gewichtsteilen reiner HCl gemischt. Es entsteht in der Kälte nur wenig Cl, der gröſste Teil verwandelt sich in $MnCl_4$, welcher beim Erhitzen auf dem Wasserbad $MnCl_2$ und einen regelmäſsigen Cl-Strom liefert. Aus 100 g MnO_2 wurden 14 l reines Cl erhalten.

Gegenseitige Einwirkung von feuchtem oder trockenem Cl und

H in der Dunkelheit. Reines Cl und H wurde zu gleichen Teilen gemischt und längere Zeit in einem dunkeln Keller aufbewahrt, unter Vermeidung jeder Lichteinwirkung. Es ergab sich, dafs das Gasgemenge in feuchtem oder trockenem Zustand unbegrenzt lange ohne zu reagieren aufbewahrt werden konnte. Es bildete sich keine Spur HCl, wie teils physikalisch, teils chemisch nachgewiesen wurde. Im letzteren Falle wurde das Gas durch W. absorbiert, in der Dunkelheit dann diese wss. Gaslsg. mit reinem Ag zusammengebracht, wodurch das gesamte Cl absorbiert wird, während die event. entstandene HCl nicht angegriffen wird. Hierauf konnte dann das W. am Tageslicht titriert werden, u. es ergab sich, dafs nicht die geringste Menge HCl vorhanden war. — Die Verss. wurden auch im gröfseren Mafsstabe unter Verwendung eines Kolbens von 1080 ccm Inhalt wiederholt und das Gasgemenge $15^1/_2$ Monat im Dunkeln bewahrt. Trotzdem hatte sich keine HCl gebildet, oder doch hatte sich weniger als $^1/_{1000}$ des Gasgemenges verbunden, eine Menge, welche innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen bleibt. Anwendung von feuchten Gasen ergab das gleiche Resultat.

Einwirkung einer schwachen Beleuchtung auf ein Gemenge von Chlor u. Wasserstoff. Röhren, welche im Dunkeln mit gleichen Teilen H u. Cl gefüllt und geschlossen worden waren, wurden in einem dunkeln Keller teils 4 m, teils 1 m entfernt senkrecht um eine Tag und Nacht brennende Kerze aufgehängt. Nach 10 Tagen wurde keine Verb. konstatiert. Geringe Menge W., welche in die Röhren eingefüllt wurde, änderte das Vol. des Gases nicht, nur bei der direkten Best. wurden bei trockenen, reinen Gasen nur Spuren HCl gefunden. Die Beobachtungen und Manipulationen wurden durch diese Thatsache sehr vereinfacht, da dieselben dann bei einer geringen künstlichen Beleuchtung vorgenommen werden können. Über die infolgedessen unternommene neue Reihe von Verss. werden Vff. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1128—33. [24/5.*].) HESSE.

H. B. Dixon und **E. J. Russell**, *Über die Explosion von Chlorperoxyd mit Kohlenoxyd.* Um zu prüfen, ob trocknes Kohlenoxyd durch „nascierenden" Sauerstoff leichter angegriffen wird als durch gewöhnlichen Sauerstoff, brachten die Vff. ein trocknes Gemisch von Chlordioxyd und Kohlenoxyd zur Explosion. Das Kohlenoxyd wurde dabei nicht vollständig oxydiert, wiewohl überschüssiger Sauerstoff zugegen war. Je trockner das Gemisch ist, um so weniger Kohlenoxyd wird verbrannt. Es scheint also „nascierender" Sauerstoff das Kohlenoxyd keineswegs leichter anzugreifen als gewöhnlicher Sauerstoff. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 99—100. [29/4.*].) BODLÄNDER.

C. Tanret, *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure auf Nitrate in Gegenwart von Äther.* Der erste Teil dieser Arbeit enthält eine Wiederholung der früheren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 463; C. **97**. I. 733) des Vf.'s. Dieselben werden vervollständigt durch Unters. des Verhaltens von Nitratlsgg. bei Zusatz von H_2SO_4, HCl etc. u. Ausschütteln der Fl. mit Ä. Wird eine einen Überschufs von KNO_3 enthaltende Lsg. mit H_2SO_4 versetzt, so findet folgende Rk. statt:

$$(1)\quad H_2SO_4 + 2KNO_3 = HNO_3 + KNO_3 + KHSO_4.$$

Wird nun die freie HNO_3 mit Ä. ausgeschüttelt, so zersetzt sich unter der Einw. des H_2O das $2(KHSO_4)$ in $H_2SO_4 + K_2SO_4$. Die H_2SO_4 wirkt wieder nach obiger Gleichung auf KNO_3 ein, bis die gesamte H_2SO_4 in K_2SO_4 übergegangen ist, als ob die Rk. nach der Gleichung:

$$(2)\quad H_2SO_4 + 2KNO_3 = K_2SO_4 + 2HNO_3$$

stattgefunden hätte. Der Vers. bestätigt dies. In 20 ccm H_2O, welche 0,2 g H_2SO_4 enthalten, wurden 5 g KNO_3 gel. und die Lsg. mit 200 ccm Ä. extrahiert. Der ab-

gehobene Ä. wird mit 20 ccm H_2O ausgeschüttelt, mittels Baryt die aus dem Ä. in das W. zurückgegangene S. (A) titriert und mittels des bekannten Koeffizienten die vom Ä. zurückgehaltene Menge (B) bestimmt. Die bei sechsmaliger Extraktion erhaltenen Mengen HNO_3 werden vom Vf. in einer Tabelle angegeben. Im ganzen wurden erhalten:

A : 0,2079 g, B: 0,0127 g. In Summa: 0,2206 g.

Die Lsg., welche 0,026 g H_2SO_4 enthielt, wurde noch fünfmal extrahiert u. noch 0,0305 g HNO_3 gewonnen. 0,2 g H_2SO_4 hatten also insgesamt 0,254 g HNO_3 ersetzt gegen 0,257 g, welche nach Gleichung (2) berechnet werden. — Vf. beschreibt analoge Verss. über die Einw. von HCl und H_3PO_4 und von HNO_3 auf Sulfate und Chloride.

Wenn also die HNO_3 in den Nitraten durch H_2SO_4, HCl und H_3PO_4 ersetzt wird, so kann die Ggw. einer geringen Menge dieser freien SS. in einer Fl. leicht nachgewiesen werden. Die Fl. wird mit Alkalinitrat gesättigt, mit Ä. extrahiert, die ätherische Lsg. dann mit W. ausgeschüttelt u. die HNO_3 charakterisiert. — In einer weiteren Arbeit soll mitgeteilt werden, wie auf Grund dieser Rk. eine sonderbare Frage der Pflanzenphysiologie gel. werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 497—503. 20/5.) HESSE.

William Ramsay und **Morris W. Travers**, *Ein Versuch, den Durchgang von Helium oder Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen zu bewirken.* In einem sehr schwer schmelzbaren Glasrohr war ein Platinrohr befestigt, dessen eines Ende durch eine Platte aus Platin, Palladium oder Eisen verschlossen war. Das andere Ende war durch ein Glasrohr mit einer Luftpumpe verbunden. In dem ersten Glasrohr befand sich Argon oder Helium. Das Platinrohr wurde leer gepumpt, und die Stelle, an der sich das verschlossene Ende befand, wurde bis auf ca. 950° durch ein Gebläse erhitzt. Wenn unter diesen Umständen Gas durch das Metall gedrungen wäre, hätte man das an dem Spektrum eines zwischen Platinrohr und Luftpumpe eingeschalteten Plückerrohrs erkennen müssen. Es erfolgt aber niemals eine Diffusion der beiden Gase. (Proc. Royal Soc. London **61.** 267. [13/5.*].) BODLÄNDER.

A. Besson, *Einwirkung von Wasser auf Phosphorylchlorid.* Bei den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 763; C. **97.** I. 962) mitgeteilten Rkk. entstehen Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$, und Metaphosphorylchlorid, PO_2Cl. Da Vf. vermutete, daſs dieselben durch die Einw. von W. auf $POCl_3$ sich bilden, so hat er einen langsamen, feuchten Luftstrom durch $POCl_3$ mehrere Tage lang geleitet und konstatiert, daſs obige Chloride und auſserdem Orthophosphors. hierbei entstehen. Die B. der Chloride findet auch beim Eintropfen von W. in $POCl_3$ statt; bessere Ausbeute wird erhalten, wenn $POCl_3$ mit H_2O erst auf dem Wasserbad u. dann im Rohr auf 100° erhitzt wird. Beim Destillieren der Reaktionsprodd. im Vakuum erhält man ein Destillat von $P_2O_3Cl_4 + POCl_3$ und einen Rückstand von PO_2Cl + Orthophosphors. — Nach GEUTHER u. MICHAELIS soll die Verb. $P_2O_3Cl_4$ sich beim Destillieren, Kp. 200—230°, partiell nach der Gleichung:

$$3P_2O_3Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$$

zersetzen. Vf. fand, daſs bei 110° bei einem Druck von ca. 10 mm die Zers. nach der Gleichung:

$$P_2O_3Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$$

stattfindet; das PO_2Cl kann bei höherer Temperatur sich dann nach der Gleichung:

$$3PO_2Cl = POCl_3 + P_2O_5$$

zersetzen, so daſs durch diese beiden Gleichungen zusammen, die von GEUTHER und MICHAELIS beobachtete Zers. dargelegt wird. Die erste der beiden Gleichungen er-

klärt, warum eine geringe Ausbeute an $P_2O_3Cl_4$ gewonnen wird: Aus 300 g $POCl_3$ und 30 g H_2O werden ca. 5 g reines $P_2O_3Cl_4$ erhalten, welches bei —50° noch nicht erstarrt.

Bei mäfsiger Einw. von H_2O auf $POCl_3$ finden also folgende Rkk. statt:

$$2POCl_3 + H_2O = 2HCl + P_2O_3Cl_4$$
$$POCl_3 + H_2O = 2HCl + PO_2Cl$$
$$POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + PO(OH)_3.$$

Da nun $POCl_3$ selbst ein Einwirkungsprod. von H_2O auf PCl_5 ist, so ergiebt sich, dafs diese Rk. gleichzeitig $POCl_3$, $P_2O_3Cl_4$, PO_2Cl und H_3PO_4 liefern kann.

Bei der Einw. von H_2S auf $POCl_3$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 151; C. **97**. I. 453) entsteht das feste Oxysulfid $P_2O_2S_3$ und die Verb. $P_2O_2SCl_4$. Diese Verb. kann also als das Chlorid eines Thiooxypyrophosphoryls, $(P_2O_2S)^{IV}$, welches dem Pyrophosphoryl, $(P_2O_3)^{IV}$, entspricht, betrachtet werden. Die B. der Verbb. $P_2O_3Cl_4$ und $P_2O_2SCl_4$ ist eine vergleichbare Rk., es ist wahrscheinlich, dafs die bei der B. der letzteren Verb. erhaltenen Rückstände noch Schwefelderivate von $P_2O_3Cl_4$ u. PO_2Cl enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1099—1102. [17/5.*]. Caen. Univ.-Lab.) Hesse.

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Phosphorsäure. Erste Mitteilung. Bestimmung der Pyrophosphorsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 184—89. Juni. — C. **97**. I. 76.) Hesse.

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Phosphorsäure. Zweite Mitteilung. Über einfache und komplexe Magnesiumpyrophosphate.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 190—97. Juni. — C. **97**. I. 560.) Hesse.

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Phosphorsäure. Dritte Mitteilung. Umwandlungen der Pyrophosphorsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 197—204. Juni. — C. **97**. I. 76.) Hesse.

Berthelot und **André**, *Untersuchungen über die Phosphorsäure. Vierte Mitteilung. Thatsachen zur Geschichte der Metaphosphorsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 204—10. Juni. — C. **97**. I. 536.) Hesse.

Berthelot und **André**, *Über die Phosphorsäure. Fünfte Mitteilung. Über die in der Kälte bei Gegenwart von Wasser entstehenden Reaktionen zwischen Phosphorsäure und Äther. Verteilungskoeffizienten.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 210—17. Juni. — C. **96**. II. 625.) Hesse.

Giulio Tolomei, *Beitrag zur Geschichte des Kohlenstoffs.* Desmond Fitz-Gerald hat bei der Unters. von Kohlenfäden aus Glühlampen gefunden, dafs der Kohlenstoff derselben nicht von H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + H_2O + 2SO_2$$

angegriffen wird, und hat sich überzeugt, dafs diese Fäden thatsächlich aus Kohlenstoff bestehen. Demnach verhält sich der Kohlenstoff jener Fäden wesentlich anders als gewöhnlicher Kohlenstoff, u. Vf. stellt sich die Aufgabe, den Grund jenes Unterschiedes zu ermitteln. Eine Unters. von gebrauchten Glühlampenfäden u. Mikr. ergiebt, dafs deren Oberfläche leicht gewellt und mit kleinen Höckern bekleidet ist, ähnlich jenen allerdings gröfseren Höckern, welche auf der Kohle des Volta'schen Bogens erscheinen. In der Umgebung der Stelle, an welcher der Faden gerissen ist, unterscheidet sich die Oberfläche des Fadens auch schon für das blofse Auge und erscheint mit Rufs bedeckt. Betrachtet man diese Stelle u. Mikr. mit starker Vergröfserung, so beobachtet man kraterähnliche Höhlungen, um welche der Rufs als Kraterauswurf gelagert erscheint. Eine Unters. des Glases der Glühlampe u. Mikr.

ergiebt, dafs dasselbe mit Kohleteilchen bedeckt ist, zwischen welchen sich kleine Krystalle finden. Da die Kohlenfäden nach B. H. Blood Silicium enthalten, so könnten die eben erwähnten Krystalle *Carborundum* sein, welches nach der Gleichung:

$$3C + SiO_2 = SiC + 2CO$$

entsteht. Die Krystalle sind in der That den Carborundumkrystallen sehr ähnlich, eine genaue Identifizierung mufs allerdings in Anbetracht der geringen Quantitäten unterbleiben. Durch alle diese Beobachtungen kommt Vf. zu der Vermutung, dafs der Kohlenstoff nur dann von H_2SO_4 angegriffen wird, wenn er geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, dafs aber die Angreifbarkeit aufhört, wenn diese Beimengungen durch die Funktion der Glühlampe in Form von Carborundum entfernt sind. Diese Hypothese stützt Vf. dadurch, dafs er Kohlenstaub verschiedenster Herkunft im Chlorstrome calciniert und dann mit h. Flufss. behandelt und zeigt, dafs auch so gereinigter Kohlenstoff von konz. H_2SO_4 ebensowenig angegriffen wird, wie der Kohlenstoff, der lange als Faden einer Glühlampe gedient hat. (L'Orosi **30**. 8—11. Januar.) Fromm.

Alexander, Scott, *Über das Atomgewicht des Kohlenstoffs.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 177. 70; s. C. **97**. I. 792.) Bei den meisten Methoden der Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs wurde Kohlendioxyd in Kalilauge absorbiert, und die Gewichtszunahme der Lsg. wurde bestimmt. Dumas und Stas haben bei diesen Wägungen die Volumvermehrung der Kalilauge und deren Einflufs auf die Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum unterschätzt. Der Vf. hat diese Volumvermehrung experimentell bestimmt und auch nach den vorhandenen Tabellen der D. berechnet. Es ergab sich, dafs 1 g Kohlendioxyd eine mittlere Expansion von 0,57 ccm hervorruft. Daraus folgt, dafs das Gewicht der verdrängten Luft für jedes Gramm Kohlendioxyd 0,684 mg beträgt. In einem Vers. von Stas waren 67 g Kohlendioxyd absorbiert worden, wodurch die Korrektion, welche von Stas vernachlässigt worden war, den Wert von 45,8 mg erreicht. Bei Anwendung der richtigen Korrektion ergiebt sich als Mittelwert aus den Verss. von Dumas u. Stas, Erdmann u. Marchand, Roscoe, Friedel u. van der Plaats, in welchen Diamant, Graphit oder Zuckerkohle verbrannt worden war, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12,0008, bezogen auf O = 16, während das Mittel der unkorrigierten Werte 12,0048 beträgt.

In einem gröfseren Vers. hat Stas Kohlenoxyd aus Schwefels. und Oxals. dargestellt, das Gas über h. Kupferoxyd geleitet und die Kohlens. in Kalilauge aufgefangen und gewogen. Verss. des Vf.'s ergaben, dafs eine kleine Menge Wasserstoff oder KW-stoff dem so dargestellten Kohlenoxyd beigemengt war. Den Gewichtsverlust des Kupferoxyds hatte Stas zur Bestimmung des vom Kohlenoxyd aufgenommenen Sauerstoffs benutzt. Das aus Nitrat dargestellte Kupferoxyd enthält aber nach Richards gewisse Mengen Stickstoff und Sauerstoff okkludiert, die bei der Reduktion entweichen und einen Gewichtsverlust des Kupferoxyds bedingen. Würde man annehmen, dafs das Kupferoxyd so viel okkludierte Gase enthielt, als aus den Angaben von Richards folgt, so müfste sich das korrigierte Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12,228 ergeben. Eigene Vers. des Vf. zeigten aber, dafs das von Stas angewandte Kupferoxyd wahrscheinlich nicht mehr als 0,007 Gewichtsprozente Stickstoff enthielt, während es nach Richards 0,088 % hätte enthalten sollen. Bei Korrektion der Werte von Stas unter Annahme der ersteren Zahl ergiebt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12,050, bezogen auf O = 16. (J. Chem. Soc. London **71**. 550—64. Mai.) Bodländer.

Berthelot, *Beobachtungen über die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch*

Silberoxyd. Durch frühere Verss. (vgl. Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 164; C. **80.** 257) ist festgestellt worden, dafs die Einw. von H_2O_2 auf Ag_2O nach der Gleichung:

$$3H_2O_2 + 3Ag_2O = 3H_2O + 3O + Ag_4O_3 + Ag_2$$

verläuft. Vf. hat analoge Verss. unter anderen Bedingungen angestellt, welche sich besonders auf die Reihenfolge der Mischungen u. auf die B. eines Überschusses von Ag_2O, welche im Augenblick der Rk. stattfindet, erstreckten. Aus seinen Verss., welche eingehend beschrieben werden, ergeben sich folgende Schlüsse: Wenn gleich am Anfang der Rk. ein Überschufs von Ag_2O entsteht, sei es definitiv, sei es lokal oder temporär, und wenn ein Überschufs von freiem Alkali zugegen ist, so kann ein Teil des Oxyds freien O liefern, welcher aus der Zers. des Sesquioxyds herrührt. Diese Menge O fügt sich der durch das H_2O_2 gebildeten Menge O hinzu. Diese Zufälle treten besonders dann ein, wenn man nicht mit hinreichend verd. Lsgg. arbeitet, und wenn man nicht beim Vermischen das Entstehen von Wärme bei einer anderen Rk., z. B. bei der Einw. des Alkalis auf $AgNO_3$ vermeidet. Diese Bedingungen müssen bei der Bestimmung des im H_2O_2 disponiblen O mittels Ag_2O sorgfältig vermieden werden. Um genaue Resultate zu erhalten, empfiehlt es sich, die Menge des Ag_2O möglichst zu reduzieren u. einen Überschufs von KOH zu vermeiden. Es ist vorzuziehen, das Oxyd vorher zu bereiten, indem man erst $AgNO_3$ und KOH mischt und dann erst H_2O_2 zusetzt. Nach den vom Vf. vorgenommenen Messungen ist die unter diesen passenden Bedingungen entwickelte Wärme genau diejenige, welche der Zers. des H_2O_2 entspricht. — Eine gegebene Menge des Ag_2O zers. eine fast unbegrenzte Menge H_2O_2. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11.** 217—22. Juni.)

Hesse.

Berthelot, *Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch ammoniakalisches Silberoxyd.* Die Zers. von H_2O_2 durch Ag_2O in Ggw. von NH_3 wurde verglichen mit der entsprechenden Zers. in Ggw. von KOH. Diese Zersetzungserscheinungen haben wegen der Löslichkeit des Ag_2O in NH_3 und wegen der B. einer Verb. der beiden Körper grofser Interesse. Die dann eintretenden Erscheinungen sind von den früher mit KOH erhaltenen Resultaten verschieden. Bei den angestellten Verss. wurden Mengenverhältnisse und Reihenfolge der Mischungen in mehrfacher Weise variiert. Der entwickelte O wurde gemessen u. das reduzierte Ag nach dem Waschen je nach den Verhältnissen mit verd. H_2SO_4 oder mit NH_3 gewogen. NH_3, welches Ag_2O leicht löst, ist auf das entstehende Gemenge von Ag_2 und Ag_4O_3, welches bei der Einw. von H_2O_2 auf Ag_2O entsteht, ohne Einw. — Vf. beschreibt eingehend eine Reihe von Verss. und schliefst aus den Resultaten derselben folgendes: Gel., ammoniakalisches Ag_2O und auch das durch NH_3 gefällte Silberoxyd verhalten sich gegen H_2O_2 ganz anders, als das durch fixe Alkalien gefällte Ag_2O. Die Wirkungen sind auch verschieden, wenn das Oxyd vorher dargestellt, oder wenn es in Gegenwart von H_2O_2 sich bildet. Das durch Einw. einer zum Lösen des gefällten Oxyds ungenügenden Menge NH_3 auf $AgNO_3$ gewonnene Ag_2O zers. sich teilweise gleichzeitig mit dem H_2O_2 unter Abscheidung von kryst. Ag u. B. von O. Diese Erscheinung tritt auch bei Ggw. von überschüssigem H_2O_2 ein. Die Menge des reduzierten Ag variiert von $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Gesamtsilbers, sie kann sogar bis zu 94% gehen, sie ist also bedeutend gröfser, als bei dem durch KOH gefällten Ag_2O. Hierbei tritt auch Sesquioxyd auf, welches bei Ggw. von NH_3 nicht erscheint. — In keinem Falle wurde die B. von N oder Stickoxyden aus dem NH_3 beobachtet.

Wendet man 2 Tle. NH_3 auf 1 Tl. $AgNO_3$ in Ggw. von überschüssigem H_2O_2 an, so ist die Reihenfolge des Mischens von Einflufs. Setzt man H_2O_2 zu dem Gemisch von $AgNO_3$ und NH_3, so wird wie oben $^2/_3$ bis $^3/_4$ des Ag gefällt. Ebenso wenn das Gemisch von $AgNO_3$ und H_2O_2 in überschüssiges NH_3 gegeben wird. Verfährt man aber in der umgekehrten Weise, wo das H_2O_2 fast allein zerstört wird,

so fällt die Menge des reduzierten Ag auf $^1/_7$ bis $^1/_9$ des Gesamtsilbers. Unter diesen Bedingungen bleibt O in beträchtlicher Menge in Lsg. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 223—32. Juni.) Hesse.

Léon Franck, *Bildung von Metallsulfiden durch mechanische Einwirkung.* Vf. beschreibt zunächst einige bekannte Bildungsweisen von Metallsulfiden, welche durch direkte Vereinigung der Komponenten entstehen, und berichtet dann über folgende eigene Beobachtungen: Beim Reiben eines Gemenges von Schwefelblumen u. feinem Aluminiumpulver zwischen zwei Blättern Schreibpapier entwickelt sich H_2S, desgl. mit Magnesiumpulver und Schwefelblumen. Die Temperaturerhöhung ist dabei sehr gering, es entsteht Aluminiumsulfid, bezw. Magnesiumsulfid, welche bei der Zers. an der Luft H_2S entwickelt. Dieselbe Rk. entsteht, wenn man eine Aluminiumtafel mit Schwefelblüte reibt, die Tafel bleibt kalt, es entwickelt sich H_2S. — Anders verläuft die Rk. mit Metallen, deren Sulfide sich nicht an der Luft zers. Beim Reiben einer reinen Silbertafel oder eines silbernen Geldstücks mit Schwefelblüte nehmen dieselben eine gelbe, allmählich etwas schwarzwerdende Färbung an, es entsteht Schwefelsilber. Beim Fortsetzen des Reibens bilden sich kleine, mit dem Messer wegnehmbare Erhöhungen des Sulfids. Cu und Pb zeigen dieselbe Rk. — Beim Reiben einer Aluminiumtafel mit Gummi bemerkt man schon die Entw. von H_2S. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **17**. 504—6. 20/5.) Hesse.

Organische Chemie.

Berthelot u. Vieille, *Über Lösungen von Acetylen und deren explosive Eigenschaften.* Vff. berichten über eingehende Unterss. der explosiven Eigenschaften von Acetylenlsgg., insbesondere über Lsgg. von Acetylen in Aceton, wie sie kürzlich (vgl. Claude und Hess, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 626; C. **97**. I. 800) zur Verminderung der Explosionsgefahr dieses Gases vorgeschlagen worden sind. Die Unterss. der Vff. erstreckten sich auf folgende Punkte: 1. Die Tensionen des gel. Acetylens. 2. Neigung des gel. Acetylens zur Detonation. 3. Neigung der mit den Acetylenlsgg. in Berührung stehenden gesättigten Atmosphäre und der Lsgg. selbst zur Entzündung. — Bezüglich der sehr interessanten Einzelheiten der Unters. sei auf das Original verwiesen. Die wesentlichsten Ergebnisse derselben sind folgende: Es ist bestimmt festgestellt worden, dafs das in einer Fl., wie Aceton, gel. Acetylen weniger gefährlich wird. Der gel. KW-stoff verliert seine Explosionsfähigkeit durch innere Entflammung bis zu einem Druck von 10 kg bei einer Temperatur von 15°. Das gasförmige Acetylen wird durch innere Entzündung explosiv, wenn ein Rezipient von 1 l Inhalt 2,5 g enthält, das in Aceton gel. Acetylen dagegen erst, wenn der Anfangsdruck 10 Atmosphären überschreitet. Ein gleich grofser Behälter kann also 100 bis 120 g Acetylen, d. h. die fünfzigfache Menge enthalten, bevor unter denselben Bedingungen die Gefahr beginnt. Unter diesen Bedingungen behält der über der Lsg. befindliche gasförmige Anteil seine explosiven Eigenschaften bei; derselbe kann Drucke entwickeln, die das Zehnfache des Anfangsdruckes betragen. Man mufs also genügend dicke Rezipienten, z. B. die gewöhnlichen Kohlensäurebomben benutzen.

Erreicht der Anfangsdruck 20 kg, so kann eine vollkommene Explosion des Acetylens unter gleichzeitiger Zers. des Lösungsmittels erfolgen. Es entwickelt sich dabei ein Druck von mehreren Tausend Atmosphären, und findet Bruch der Metallbehälter statt. Dieselbe Gefahr besteht, wenn der bei einem geringeren Druck als 10 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur gefüllte Behälter eine beträchtliche Erwärmung erleidet. Diese verschiedenen Umstände sollten bei Gebrauch von Lsgg. des Acetylens in Aceton oder in anderen Fll. beachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 988—96. [10/5.*].) Hesse.

Berthelot und **Vieille**, *Bemerkungen über die explosive Zersetzung der Acetylenlösungen.* Die bei der vorstehenden Unters. beobachteten Explosionserscheinungen, besonders aber die unter bestimmten Verhältnissen erfolgende gleichzeitige Zers. des Acetons in seine Elemente werden von thermochemischen Gesichtspunkten aus betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 996—1000. [10/5.*].) Hesse.

Berthelot und **Vieille**, *Über einige Bedingungen der Fortpflanzung der Zersetzung des reinen Acetylens.* In einer vorhergehenden Arbeit (vgl. Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 5; C. **96**. II. 917) ist mitgeteilt worden, daſs das Acetylen unter normalem Druck die an einem Punkte erregte Zers. nicht fortpflanzt, daſs es aber bei höherem Druck die Eigenschaften explosiver Gemische hat. Vff. haben versucht, genau die Grenzwerte der Drucke zu ermitteln, von welchen aus die explosiven Eigenschaften des Acetylens gefährlich werden können. Die Entzündung wurde sowohl durch einen glühenden Platinfaden, als auch durch Quecksilberfulminat bewirkt. Um den Einfluſs der Abkühlung auf die Fortpflanzungserscheinungen festzustellen, wurde einerseits mit Gasmassen, welche in Gefäſsen von 4—25 l Inhalt eingeschlossen waren, deren Durchmesser fast gleich ihrer Höhe war, andererseits mit Metallröhren von 22 mm Durchmesser und 3 m Länge gearbeitet. Bei den Verss. der ersteren Reihe ergab sich, daſs ein absolut bestimmter kritischer Druck, unterhalb dessen die Fortpflanzung unmöglich, oberhalb dessen die Fortpflanzung sicher wäre, nicht bestimmt werden kann. Der Übergang erfolgt progressiv. — Die Verss. mit Metallröhren ergaben nur negative Resultate, eine Fortpflanzung fand nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1000—4. [10/5.*].) Hesse.

Camille Matignon, *Thermische Untersuchung des Mono- und Dinatriumacetylens.* Das Mono- und Dinatriumacetylen (vergl. C. r. l'Acad. des sciences **124**. 775; C. **97**. I. 967) werden durch W. und verd. SS. zers. Vf. hat diese Rkk. zur Bestimmung der Bildungswärme benutzt. Es ergeben sich folgende Resultate:

C_2 (Diamant) + H + Na (fest) = C_2HNa . . . . . —29,2 Cal.
C_2 (Diamant) + Na_2 (fest) = C_2Na_2 . . . . — 8,8 Cal.

Aus diesen Bildungsgleichungen kann man dann folgende Substitutionsreaktionen berechnen:

C_2H_2 + Na = C_2NaH + H . . . . +28,9 Cal.
C_2H_2 + Na_2 = C_2Na_2 + H_2 . . . . +49,3 Cal.

Die erste Acidität des Acetylens ist mit der der tertiären Alkohole vergleichbar, die zweite ist bedeutend schwächer. Die Alkohole werden auch durch Natriumcarbid unter B. von Acetylen und Alkoholaten zers. — Die Natriumacetylene sind endothermisch; beim Mischen mit oxydierenden Agenzien bilden sie Gemenge, welche stark explosiv sind, die meisten schon beim Reiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1026—28. [10/5.*] Lille. Institut de Chimie.) Hesse.

de Forcrand, *Bemerkungen über die Bildungswärme der Natriumacetylene.* Der Verfasser bespricht die von Matignon (siehe vorstehendes Referat) erhaltenen Resultate und vergleicht dieselben mit den von ihm früher (C. r. d. l'Acad des sciences **120**. 1215; C. **95**. II. 81) gewonnenen Daten. Vf. hält es für nicht genau, den ersten der beiden thermischen Werte des Acetylens mit dem thermischen Wert der tertiären Alkohole zu vergleichen (vergl. Matignon, l. c.), weil dabei die Erstarrungswärme des Acetylens nicht berücksichtigt wird. Aus den bei der Unters. der Na-Acetylene erhaltenen Werten u. aus den von P. Villard (Thèse de Doctorat, Paris 1896) angegebenen Bildungswärmen etc. verschiedener Gashydrate wird berechnet, daſs der mittlere thermische Wert des Acetylens um mindestens 7 Cal.

kleiner ist, als der thermische Wert der tertiären Alkohole. — Das erste H-Atom des Acetylens ist saurer, als das zweite, wie bei allen zweibasischen SS. (im allgemeinen Sinne des Wortes). Bei diesen ist auch mit Ausnahme der Dicarboxylss. der erste thermische Wert größer, der zweite kleiner, als bei einer einbasischen S. Viele Autoren nehmen an, daß die zweite Funktion nur durch ihren elektronegativen Charakter mitwirkt, während der Verfasser (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 123) die Meinung hat, daß zwischen dem Salz und der nicht in Reaktion getretenen Funktion eine intramolekulare Verb. entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1153—55. [24/5.*].) Hesse.

Berthelot, *Über verschiedene in antiken Gefäßen enthaltene Flüssigkeiten.* Ein in der Nähe von Reims gefundenes, aus der römischen Zeit stammendes Gefäß enthielt festes und flüssiges, teilweise sauer gewordenes und oxydiertes Fett, welches wahrscheinlich ursprünglich ein Pflanzenöl gewesen ist. Daneben war in dem Gefäß eine wss. Fl. vorhanden, welche Fettss. u. Mineralsubstanzen enthielt. Vf. betrachtet diese Fl. als Infiltrationswasser, dessen Einw. zusammen mit der des O das Fett allmählich verändert hat. Bemerkenswert ist indes, daß ein Teil des Fettes, besonders das Glycerin, nach 15 Jahrhunderten noch erhalten geblieben ist. — Eine in einem syrischen Grabe aufgefundene Fl. ist wahrscheinlich ebenfalls nur Infiltrationswasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1125—28. [24/5.*].) Hesse.

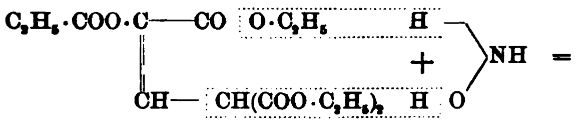
Henry C. Myers, *Monochlordiparakonsäure und einige Kondensationen.* Ein Vers., Methylparakons. durch Reduktion der Trichlors. darzustellen, lieferte die Dichlors., welche bei Behandlung mit Bariumhydroxyd Kondensation erlitt und in die S. $C_9H_9ClO_5$ überging. Diese als Monochlordiparakonsäure bezeichnete S. wird noch untersucht. Sie verliert bei Behandlung mit nascierendem Wasserstoff ihr Chlor und geht in eine Verb. über, der wahrscheinlich die Formel $C_9H_{12}O_5$ zukommt, die aber so unbeständig ist, daß ihre Unters. sehr schwierig ist. Diese Kondensationen werden weiter untersucht. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 100 bis 101. [29/4.*].) Bodländer.

G. Kassner, *Über Herstellung von Milchsäure.* Die in manchen Lehrbüchern, z. B. Hager's Kommentar zum deutschen Arzneibuch, angegebene Methode zur Darst. von Milchs., welche auf direkter B. von Zinkacetat nach Zusatz von Zinkoxyd zur gärenden Zuckerlsg. beruht, ist nicht brauchbar. Das Zinkoxyd hebt die vergärende Wirkung des Fermentes völlig auf, und der angewandte, durch Weins. schon zum Teil invertierte Rohrzucker wird teilweise als solcher wieder gewonnen. Man stellt daher Milchs. wie folgt dar: 300 g Rohrzucker und 1,5 g Weins. werden in 1700 g sd. W. gel. und behufs teilweiser Invertierung einige Tage bei 60° stehen gelassen. Dann setzt man 100 g alten Käse, mit W. angerührt, u. etwas mehr wie die berechnete Menge $CaCO_3$ hinzu u. läßt bei $28^1/_2{}^0$ ungefähr drei Wochen gären. Die nach dieser Zeit unvergorene Zuckermenge beträgt ca. 21,5 g und besteht nur aus Invertzucker. Das Ganze wird aufgekocht, filtriert und das in Lsg. befindliche Calciumlaktat durch eine entsprechende Menge $ZnCl_2$ in das wl., gut krystallisierende Zinklaktat übergeführt, aus dem mit H_2S etc. die Milchs. erhalten wird. (Apoth.-Ztg. **12**. 325—26. 15/5. Münster. Pharm. chem. Inst. d. Akad.) v. Soden.

A. Pasquali, *Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf fette Ketone.* (Vorläufige Mittlg.) (Annali Chim. Farm. **25**. 193—95. — C. **97**. I. 903.) Fromm.

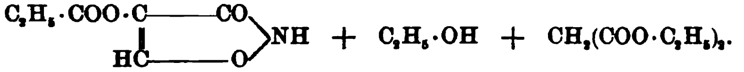
S. Ruhemann, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxyglutakonsäureester.* Analog wie Hydroxylamin nach den Unterss. von Claisen und Zedel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 140; C. **91**. I. 360) und von Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 495; C. **91**. I. 623) aus β-Ketonsäureestern Derivate des Isoxazolons (I.) erzeugt, führt es den *Dicarboxyglutakonsäureester*, $(C_2H_5\cdot O_2C)_2\cdot CH\cdot$

$CH : C\cdot(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, in Abkömmlinge des vom Vf. *„Pyroxolon“* genannten Fünfringes (II.) über. So bildet sich z. B. der *Pyroxoloncarbonsäureäthylester* (III.) (farblose Prismen aus W. oder A.; F. 168° unter Zers.) nach folgender Gleichung:



Dicarboxyglutakonsäureester + Hydroxylamin =

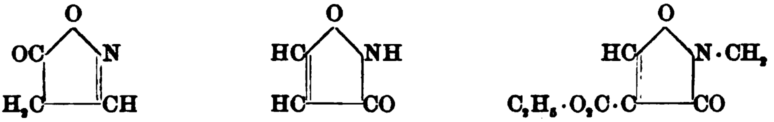
III.



Pyroxoloncarbonsäureester + Alkohol + Malonester.

Der stark saure Eigenschaften besitzende Ester giebt mit Schwermetallen Salze, z. B. ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes, lichtbeständiges, beim Erhitzen verpuffendes Ag-Salz, $C_6H_6NO_4\cdot Ag$; doch l. er sich auch in Ammoniak unter B. eines in langen Nadeln auskrystallisierenden NH_4-Salzes, $C_6H_6NO_4\cdot NH_4$, während Erwärmen mit KOH ihn unter Spaltung in Malons., A., NH_3, CO_2, zers. — $FeCl_3$ färbt die Lsg. des Esters tief rot. Erhitzt man das erwähnte Ag-Salz mit CH_3J auf 100°, so entsteht der *Methylpyroxoloncarbonsäureäthylester* (IV.) (Prismen aus A.;

I. II. IV.



F. 96—97°; ll. in h. W., A.; wl. in Ä.; besitzt keine sauren Eigenschaften; wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt). Da dieser Ester bei der Spaltung Methylamin, CO_2, A. und Malons. giebt, so ist hierdurch, zusammen mit dem übrigen Verhalten der beiden Ester, die für diese Verbb. angenommene Konstitution bewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1083—87. 24/5. [5/5.] Gonville and Cajus College. Cambridge.) Stelzner.

L. Prunier, *Beitrag zum Studium der Darstellung von gewöhnlichem Äther.* Bei Unters. der Ätherbildung ist die Ggw. von Sulfonss. nicht beachtet worden. Diese Verbb. sind aber im Handelsäther in reichlicher Menge vorhanden, wie durch einfaches Waschen mit W. bewiesen werden kann. Reichlicher sind sie in den Fabrikationsrückständen enthalten. Sie befinden sich auch in dem sogen. süfsen Weinöl. Die B. verschiedener Sulfonverbb. aus der Äthylschwefels. besonders gegen das Ende der Ätherdarst. kann experimentell nachgewiesen werden. Bei Temperaturen über 140° u. besonders bei Anwendung von nicht verd. H_2SO_4 entstehen die Sulfonverbb. besonders reichlich, so auch bei der bekannten Darst. von Äthylen. Zum Nachweis der Sulfonss. u. der Sulfonverbb. in Ggw. von H_2SO_4 u. Mono- u. Diäthylschwefels. wird die SO_2 durch Kochen der sauren Fl. entfernt, dann durch fortgesetztes Kochen Mono- und Diäthylschwefels. zers. und die Fl. mit Barytwasser gesättigt. Die filtrierte Fl., welche die Sulfonss. enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit $KMnO_4$ und HNO_3 behandelt, wodurch der S der Sulfonverbb. in H_2SO_4 verwandelt wird. — Die bei der Darst. von Äthylen und Äther konstatierte B. von Sulfonverbb. scheint bezüglich der allgemeinen Theorie der Äther von Wichtigkeit zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1028—29. [10/5.*].) Hesse.

Wyndham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *Einwirkung von Alkylhaloiden auf Aldoxime und Ketoxime.* Zu der früheren Mitteilung (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 177. 76; C. **97**. I. 802) ist noch nachzutragen, daſs bei der Einw. von Äthyljodid auf Acetoxim Krystalle eines Perjodids entstehen, das dem Methylacetoximperjodid sehr ähnlich ist und bei der Hydrolyse und nachfolgenden Reduktion den gesamten Stickstoff als Äthylamin abspaltet. Erhitzt man Methyljodid mit einer alkoh. Lsg. von Acetophenoxim 2 Stunden auf 105°, so wird Jod entbunden, u. auf Zusatz von Ä. scheidet sich eine rote Fl. ab, welche bei der Hydrolyse in Acetophenon und ein Salz des β-Methylhydroxylamins zerfällt und demnach *jodwasserstoffsaures Methylacetophenoxim*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)N(CH_3)O \cdot HJ$, zu sein scheint. Ein ähnliches Salz konnte bei der Einw. von Jodäthyl auf Acetophenoxim nicht erhalten werden, weil sofort Hydrolyse auftritt, als deren Prodd. Acetophenon und Äthylamin isoliert wurden. (J. Chem. Soc. London **71**. 573—80. Mai. London.) Bodländer.

Berthelot und **André**, *Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten unter dem Einfluſs von Säuren; insbesondere über die Bildung von Kohlensäure.* (Ann. chim. Phys. [7.] **11**. 150—75. Juni. — C. **96**. II. 958.) Hesse.

Berthelot und **G. André**, *Untersuchungen über Arabinose.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 175—84. Juni. — C. **96**. II. 1022.) Hesse.

Arthur R. Ling und **Julian L. Baker**, *Einwirkung von Diastase auf Stärke. Dritte Mitteilung.* (J. Chem. Soc. London **71**. 508—22. — C. **97**. I. 461.) Bodl.

S. Gabriel u. **G. Eschenbach**, *Darstellung des Allylamins.* Die Darst. des *Allylamins* $C_3H_5 \cdot NH_2$ aus dem zu billigem Preise käuflichen Allylsenföl, $C_3H_5 \cdot NCS$, gelingt leicht mit einer Ausbeute von 76% der Theorie, wenn man an Stelle der von A. W. von Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1**. 183; C. **68**. 601) verwendeten Schwefels., die durch Anlagerung von H_2O an die Allylgruppe Nebenrkk. bedingt. 20%ige Salzs. nimmt u. das Senföl mit der 4-fachen Menge der letzteren so lange (etwa 5 Stdn.) kocht, bis sich alles Öl gelöst hat. Nach dem Abdampfen der Fl. scheidet man mit KOH die Base ab, trocknet sie mit Na u. fraktioniert. — *Allylaminpikrat* $C_3H_5NH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ Derbe, citronengelbe Nadeln aus W.; F. (nach vorangehender Sinterung) 140—141°.

HBr (D. 1,49), obwohl schneller, als HCl wirkend, eignet sich weniger, da man beim Abdampfen neben Allylaminbromhydrat immer gewisse Mengen durch Anlagerung von HBr an die Allylgruppe entstandenen *β-Brompropylaminbromhydrats*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$, erhält. Letzteres läſst sich dagegen nach Verss. von Uedinck, sehr bequem darstellen, wenn man Allylsenföl erst etwa 2 Stdn. mit HBr (D. 1,49) kocht, dann die erkaltete Lsg. mit HBr-Gas sättigt u. sie dann im Rohr auf 100° erhitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1124—25. 24/5. [10/5.] I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) Stelzner.

Arthur W. Titherley, *Rubidamid.* (J. Chem. Soc. London **71**. 469—71. — C. **97**. I. 637.) Bodländer.

Peter Fireman, *Über die Einwirkung einiger Äther auf Phosphoniumjodid.* Die bereits von A. W. v. Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 205. 372; C. **71**. 264. 405) studierte Rk. der Einw. von Alkoholen auf PH_4J, welche ausschlieſslich zur B. tertiärer u. quaternärer Phosphinderivate führt, verläuft — wohl infolge des Umstandes, daſs bei der Rk. alsdann nur halb soviel W. gebildet wird, als im ersteren Falle, — schneller und bei niedrigerer Temperatur, wenn man die A. durch die betreff. Ä. ersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1088—90. 24/5. [April]. Laborat. d. Prof. Griffin. Catholic Univers. of America. Washington.) Stelzner.

Berthelot, *Bildungswärme der Cyansäure und des Harnstoffs.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **11.** 145—50. Juni. — C. **96.** II. 620.) HESSE.

Otto Folin, *Über Urethane.* Es sollte zunächst geprüft werden, ob Säurebromamide immer mit Natriummethylat unter B. von Urethanen nach der Gleichung reagieren:

$$RCONHBr + NaOCH_3 = RNHCOOCH_3 + NaBr,$$

oder ob es durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in das Radikal R gelingt, die Umlagerung zu vermeiden und zu Hydroxylaminderivaten zu gelangen. Zugleich wurde die Einw. von PCl_5 auf substituierte Urethane und von PCl_5 und Phosgen auf Urethan selbst untersucht. Mit Benzbromamid giebt Natriummethylat *Phenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_5NHCOOCH_3$, F. 47°, u. keine Spur von Methylbenzhydroxamat, $C_6H_5 \cdot CONHOCH_3$. Analog giebt m-Nitrobenzbromamid mit Natriummethylat nur *m-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester*, $NO_2C_6H_4NHCOOCH_3$, gelbe Oktaeder, F. 147—149°. Mit o-Nitrobenzbromamid giebt Natriummethylat *o-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester*, $C_8H_8N_2O_4$, schöne, grüngelbe Krystalle, F. 53°. Läßt man die Einw. des Natriummethylats statt bei Wasserbadtemperatur bei 30° vor sich gehen, so entsteht *o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONH COC_6H_4NO_2$, F. 220°, identisch mit dem von SWARTZ (Amer. Chem. J. **19.** 295; C. **97.** I. 979) dargestellten Prod. Bei der Rk. wird intermediär das Nitrobenzbromamid unter B. von Formaldehyd reduziert. Aus m-Brombenzamid wurde nach der Methode von HOOGEWERFF und VAN DORP *m-Brombenzbromamid*, $BrC_6H_4CONHBr$, dargestellt, mkr. Nadeln, F. 105°. Die Verb. giebt mit Natriummethylat *m-Bromphenylcarbaminsäuremethylester*, $BrC_6H_4NHCOOCH_3$, weiße Krystalle, F. 84,5—85,5°, unl. in W. und Lg., l. in anderen Lösungsmitteln.

Da die Einführung saurer Gruppen die Umlagerung der Hydroxylaminderivate nicht verhindert, wurde der Einfluß basischer Gruppen geprüft. Um Diäthylamidobenzamid zu gewinnen, wurde Phosgengas in Diäthylanilin eingeleitet und das entstandene Säurechlorid mit Ammoniak vermischt. Es entstand nur wenig von dem Säureamid, weil das Chlorid zum größten Teil in Diäthylamidobenzoës. verwandelt wurde. Bei der Behandlung dieser S. mit Phosphorpentachlorid entstand nur wenig von dem Säurechlorid, und aus diesem wurde ein unreines Amid erhalten. Weit glatter verläuft die Einw. von PCl_5 auf die Salzsäureverb. der Diäthylamidobenzoës. Während die freie S. ein inneres Salz der Formel $HN(C_2H_5)_2C_6H_4COO$ ist, ist in der Salzsäureverb. $ClHN(C_2H_5)_2C_6H_4COOH$ die Carboxylgruppe vorhanden, die leicht von PCl_5 angegriffen wird. Das Säurechlorid giebt mit Ammoniak reines *Diäthylamidobenzamid*, $(C_2H_5)_2NC_6H_4CONH_2$, weiße Krystalle, F. 136—137°, ll. in h. W. und h. A. Es gelang nicht, das Säureamid aus dem *Diäthylamidobenzoësäureäthylester* durch die Einw. von NH_3 darzustellen, da der Ester hierbei nicht angegriffen wird. Der Ester $(C_2H_5)_2NC_6H_4COOC_2H_5$ wurde durch Erwärmung der Lsg. der S. in A. mit 4—5 Äquivalenten Schwefels. erhalten; weiße, unregelmäßig rhomboedrische Tafeln, F. 43°, unl. in W., ll. in Ä. und Chlf. Um statt der Diäthylverb. Dimethylamidobenzamid zu gewinnen, wurde die Einw. von Bromcyan auf Dimethylanilin versucht. Es trat aber nicht die Cyangruppe in den Benzolkern, sondern Brom, u. es entstand p-Bromdimethylanilin, F. 55—56°. Als dieses mit Bromcyan u. Natrium in Ä. behandelt wurde, entstand gleichfalls nicht das Nitril, sondern nur Natriumbromid u. -cyanid. Dagegen wurde das *p-Dimethylamidobenzonitril*, $(CH_3)_2NC_6H_4CN$, nach der auch von AHRENS angewandten SANDMEYER'schen Methode in geringer Ausbeute aus dem Diazochlorid des p-Amidodimethylanilins gewonnen; es bildet schwach gelbliche Nadeln, F. 75—76°, und wird durch alkoh. Kali in p-Dimethylamidobenzoës., F. 235°, verwandelt. — Es gelang nicht, aus dem p-Diäthylamidobenzamid durch

Einw. von Kaliumhypobromit Diäthylamidobenzbromamid oder durch Einw. von Hypochlorit die entsprechende Chlorverb. darzustellen, so daß auch deren Verhalten gegen Natriummethylat nicht untersucht werden konnte. Ebensowenig konnte ein Bromamid aus m-Amidobenzamid bereitet werden. Um die Einw. von Natriummethylat auf ein aliphatisches Säurebromamid zu studieren, wurde Carbomethoxy-β-amidopropionbromamid, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2CONHBr$, nach Lengfeld u. Stieglitz dargestellt und mit Natriummethylat behandelt. Es konnte kein Hydroxylaminderivat, sondern nur der *Dimethylester der Äthylendicarbonsäure*, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2NHCO_2CH_3$, F. 132—133°, erhalten werden.

Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Urethane findet die Rk. statt:

$$RNHCOOC_2H_5 + PCl_5 = RNHCOCl + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Man kann die Ausbeute an den Chlorformaniliden dadurch verbessern, daß man während der unter Chlf. vorgenommenen Einw. Chlorwasserstoffgas durchleitet. Es wird hierdurch die Abspaltung von HCl unter B. von Isocyanaten vermieden. Die Chlorformanilide, welche auf diesem Wege bequem hergestellt werden können, sind oft reaktionsfähiger, als die Isocyanate. Aus Phenylurethan wurden auf diesem Wege 60% der theoretischen Ausbeute an *Chlorformanilid* erhalten. Aus m-Nitrophenylurethan entsteht *Chlorform-m-nitranilid*, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, farbl. Krystalle, F. 102° unter Zers. Mit Ammoniak reagiert diese Verb. heftig unter B. von *m-Nitrophenylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, gelbe Nadeln oder Tafeln, F. 195° unter schwacher Zers. Durch Erhitzen des Chlorform-m-nitranilids im trockenen Luftstrom wird HCl entwickelt, und verbleibt *m-Nitrophenylisocyanat*, $NO_2C_6H_4NCO$, geruchlose, weiße Krystallm., F. 49—50°, giebt analog dem Phenylisocyanat Additionsprodd., z. B. Methyl-m-nitrophenylurethan, F. 148°, bei der Einw. auf Methylalkohol, die Äthylverb., F. 63°, bei der Einw. auf A. Beim Erhitzen mit m-Nitrobenzamid auf 150° geht m-Nitrophenylisocyanat über in *m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, F. 230°. Aus m-Bromphenylurethan u. Phosphorpentachlorid entsteht m-Bromphenylharnstoffchlorid, $BrC_6H_4NHCOCl$, welches mit Ammoniak *m-Bromphenylharnstoff*, $BrC_6H_4NHCONH_2$, giebt, weiße Nadeln, welche bei 162° erweichen, bei 164—165° schm., l. in A.

Bei Behandlung von Urethan selbst mit Phosphorpentachlorid wird Äthylchlorid und eine Fl. gebildet, die vielleicht Carbaminsäurechlorid enthält. Es entsteht aber kein Chlorformamid, sondern es werden unter Eintritt des Phosphorsäureradikals in die Amidogruppe wahrscheinlich Phosphorsäurederivate des Chlorformamids gebildet. Behandelt man das Destillat von der Einw. von PCl_5 auf Urethan mit Urethan, so entsteht *Allophansäureäthylester*, $C_4H_8N_2O_3$, F. 192°. Dieser Ester bildet sich aber auch bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf Urethan, so daß die Ggw. von Chlorformamid in dem Destillat nicht bewiesen ist.

Da die Schwierigkeit der Beseitigung des Phosphoroxychlorids der Unters. der Prodd. der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Urethan sehr hinderlich war, wurde die Einwirkung von Phosgen auf Urethan geprüft. 5 g Phosgen wurden mit 4 g Urethan eine halbe Stunde im geschlossenen Rohr auf 75° erhitzt. Es entwich HCl und Chloräthyl. Durch Lg. wurde aus der Lsg. des Prod. in Bzl. ein Öl gefällt, welches wahrscheinlich *Chlorformylurethan* enthielt, das nach der Gleichung entstanden ist:

$$NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl.$$

Das Öl giebt mit Anilin *Phenylallophansäureester*, F. 106°:

$$C_2H_5O_2CHNOCCl + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_2H_5O_2CHNOCHNC_6H_5 + HCl.$$

Auch der synthetisch aus Chlorformanilid und Urethan (Phenylisocyanat reagiert nur langsam mit Urethan) dargestellte Phenylallophansäureester hat entgegen den

Angaben von STOJENTEN, F. 106°. Da ein bloſses Gemisch von Urethan mit Phosgen und Anilin keinen Phenylallophansäureester giebt, muſs in dem öligen Reaktionsprod. von Phosgen und Urethan Chloroformylurethan zugegen sein. Das folgt auch daraus, daſs das Öl mit Ammoniak viel *Allophansäureester* giebt:

$$C_2H_5O_2CNHCOCl + NH_3 = C_2H_5O_2CNHCONH_2 + HCl.$$

Letzterer Ester ist in kleiner Menge auch in dem Reaktionsprod. von Urethan und Phosgen zugegen. Seine B. erfolgt wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = NH_2COCl + CO_2 + ClC_2H_5,$$
$$NH_2COCl + H_2NCOOC_2H_5 = NH_2COHNCOOC_2H_5 + HCl.$$

Als drittes Reaktionsprod. entsteht bei der Erwärmung von Urethan mit Phosgen Carbonyldiurethan:

$$COCl_2 + NH_2COOC_2H_5 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl,$$
$$NH_2COOC_2H_5 + ClCONHCOOC_2H_5 = CO(NHCOOC_2H_5)_2 + HCl.$$

Entsprechend diesen Gleichungen erhält man *Carbonyldiurethan* in gröſserer Ausbeute, wenn man Phosgen mit zwei Molekülen Urethan auf 85° erhitzt. Carbonyldiurethan bildet weiſse Tafeln, F. 107°, und ist ll. in heiſsem W., Alkalien und organischen Fll. auſser Lg. Die Verb. ist sehr beständig und kann demnach nicht als ein Zwischenprod. der B. des Allophansäureesters sein. Die alkal. Lsg. giebt auf Zusatz von Silbernitrat nur ein Salz mit einem Atom Silber $AgOC{<}{NCOOC_2H_5 \atop NHCOOC_2H_5}$, in W. swl. Es gelang nicht, eine Verb. mit zwei Atomen Silber darzustellen. (Amer. Chem. J. **19**. 323—52. Mai. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

Arthur Lachman, *Die Darstellung von Zinkäthyl.* An Stelle der Zinkkupferpaare von GLADSTONE und TRIBE verwendet man besser ein Präparat, das durch Erhitzen eines innigen Gemisches von 100 g Zinkstaub mit 12 g Kupferoxyd im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut gewonnen wird. Bei der Einw. dieses Präparates auf eine gleiche Gewichtsmenge Jodäthyl erhält man Zinkäthyl in Ausbeuten von 70 bis 90%. Die Erhitzung wird am besten in einem BABO'schen Luftbad vorgenommen. Das Zinkäthyl kann in gut verkorkten Erlenmeyerkolben bequemer und eben so sicher aufbewahrt werden, wie in zugeschmolzenen Flaschen. Bromäthyl an Stelle von Jodäthyl anzuwenden, gelang nicht. Jodmethyl reagiert ebenso leicht wie Jodäthyl. (Amer. Chem. J. **19**. 410—11. Mai. Ann. Arbor.) BODLÄNDER.

P. Freundler, *Über die Darstellung des Furfurans.* Bei der Darst. dieser Verb. durch Dest. von Bariumpyromucat entsteht eine KW-stoff C_2H_4, Kohlenoxyd und H, so daſs die Zers. des Bariumpyromucats durch folgende Gleichungen dargestellt werden kann:

$$(C_4H_3OCO_2)_2Ba + 2NaOH = BaCO_3 + Na_2CO_3 + 2C_4H_4O.$$
$$(C_4H_3OCO_2)_2Ba + 2NaOH = BaCO_3 + Na_2CO_3 + 2C_2H_4 + 2CO.$$

Der Verlauf der Rkk. wurde quantitativ verfolgt und durch Best. der Gase bewiesen, daſs die Rkk. im Sinne der obigen Gleichungen verlaufen. — Die Zers. des Pyromucats beginnt bei 220°, wird bei 300° sehr lebhaft. Beim Evakuieren des App. wird die Zers. sehr beschleunigt, während im geschlossenen Rohr selbst bei 350° keine Zers. stattfindet. Wird das Ba-Salz allein erhitzt, so zers. es sich schnell unter B. von $^2/_3$ Furfuran und $^1/_3$ Gas. Bei Anwendung von theoretischen Mengen Natronkalk oder Baryt vermindert sich die Menge des Furfurans, und das Gasgemenge besteht aus gleichen Vol. des KW-stoffs und CO. Bei groſsem Überschuſs von Natronkalk entsteht H. — Der *Kohlenwasserstoff* C_2H_4 ist ein Äthylenkw-stoff, da

er Kupferbromür und $AgNO_3$ nicht ausfällt. Derselbe bildet ein Tetrabromid, $C_4H_4Br_4$, $Kp._{30}$ · 162°, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur zers.

Reines Furfuran wird in guter Ausbeute durch Erhitzen von Pyromucins. auf 260—275° (Rohr) nach der Gleichung:

$$C_4H_3O \cdot CO_2H = CO + C_4H_4O$$

gewonnen. Man erhält aus 5 g S. mehr als das Doppelte an Furfuran als durch Zers. von 80—100 g Ba-Pyromucat. — Diese quantitative Zers. ungesättigter SS. scheint eine allgemeine zu sein. Durch Erhitzen von Zimmts. auf 350° (4 Stunden) erhält man ein Gemenge von Styrol und Metastyrol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1157—59. [24/5*.] Fakultät der Wiss., Organ. Labor.) HESSE.

A. Collet, *Einwirkung von Chloracetylchlorid auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Bei den früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 66; C. **97**. I. 372) mitgeteilten Verss. gelang es nicht, das Cl-Atom durch Phenyl zu ersetzen. Bei Anwendung von KW-stoffen mit höherem Kp. als Bzl. wird die Substitution möglich. — I. Benzol. Bei Zusatz von 70—75 g $AlCl_3$ zu einem Gemenge von 50 g Chloracetylchlorid mit 200 g Bzl. findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Rk. statt. Es bildet sich *Monochloracetylbenzol*, farblose Krystalle, F. 57—58°, Kp. 240—244°. Beim Kochen mit Bzl. bleibt das Prod. unverändert. Kocht man die Verb. aber mit Toluol und $AlCl_3$, so findet Substitution des Cl-Atoms statt, und es entsteht *Methyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_3$, farblose Nadeln, F. 84—85°, ll. in w. A.

II. Toluol. Aus Toluol und Monochloracetylchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur *p-Monochloracetyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, farblose Krystalle, F. 55,5 bis 56°, Kp. 260—263° erhalten. Beim Kochen desselben mit einer alkoh. Lsg. von K-Acetat entsteht *p-Toluylcarbinolacetat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2CO_2 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. 82—83,5°. Mit Anilin giebt das p-Monochloracetyltoluol das *Methyl-p-tolylketonanilid*, $CH_3C_6H_4CO \cdot CH_2NHC_6H_5$, gelbliche Blättchen, F. 118—120°. — Wird p-Chloracetyltoluol (10 g) mit 200 g Toluol und 20 g $AlCl_3$ $1^1/_2$ Stde. zum Sieden erhitzt, so erhält man *Desoxytoluoïn*, $CH_3C_6H_4CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. 97 bis 98°, l. in A., welches auch beim Kochen von Chloracetylchlorid mit Toluol entsteht. —

III. p-Xylol. 25 g $AlCl_3$ werden mit CS_2 bedeckt und mit einem Gemisch von 25 g p-Xylol und 27 g Chloracetylchlorid versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich dann *Chloracetyl-p-xylol*, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, farblose Krystalle, F. 31 bis 32°, l. in A. u. Bzl., geben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Trimelliths., F. 215°. —

IV. Mesitylen. In analoger Weise wie vorher wird aus Mesitylen, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ *Chloracetylmesitylen*, $(CH_3)_3^{1,3,5} \cdot C_6H_2 \cdot CO^2 \cdot CH_2Cl$, farblose Krystalle, F. 68,5°, l. in A., gewonnen. —

V. Diphenyl. 10 g Diphenyl werden in CS_2 gel., mit 10 g $AlCl_3$ und dann allmählich mit 8 g Chloracetylchlorid versetzt. Die in der Kälte beginnende Rk. wird durch Erwärmen vollendet. Das Einwirkungsprod., das *p-Monochloracetyldiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, ist ein gelbes Krystallpulver, F. 122—123°, ll. in w. A., giebt bei der Oxydation p-Diphenylcarbons., F. 217—218°. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **17**. 506—10. 20/5.) HESSE.

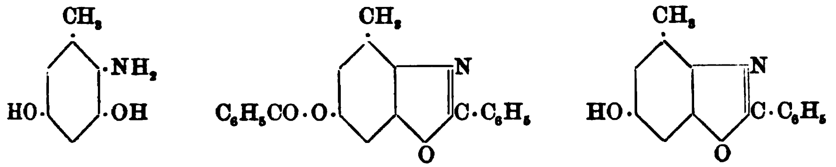
S. Forel, *Über die Destillation von technisch reinem Benzol und seiner Homologen, sowie von technischen Benzolen (90%ig und 50%ig) und einigen Mischungen von Benzol, Toluol und Xylol.* Vf. giebt in vier Tabellen den Verlauf der fraktionirten Dest. der in der Überschrift genannten Prodd. wieder, indem er die Destillationspunkte zahlreicher Fraktionen vom Beginn der Dest. bis zum vollständigen Übergehen

notiert. Die Destillationen sind mit einem in Fünftelgrade geteilten Thermometer (Quecksilberfaden ganz in Dampf) ausgeführt worden. (Chem.-Ztg. **21**. 393—94. 19/5.) Meyer.

Suais, *Produkte der Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf p- und m-Sulfanilsäure. I. p-Sulfanilsäure.* Eine Lsg. von 46,2 g p-sulfanilsaurem Na in 1 l W. wird mit 18 ccm HCl versetzt und die Lsg. mit 54 g Tetramethyldiamidobenzhydrol 6 Stdn. auf 80—90° erhitzt. Die Einwirkungsprodd. sind: 1. Eine kryst., gelbe, tannierte Baumwolle gelbfärbende, durch k. SS. leicht entfärbte Verb. — 2. Eine sulfonierte Leukobase, welche durch PbO_2 in einen Wolle grün färbenden, durch Alkalien entfärbten Farbstoff verwandelt wird. — 3. Eine nicht sulfonierte Leukobase, das *Hexamethyltriamidotriphenylmethan*, welches stets bei der Zers. des Benzhydrols in saurer Lsg. auftritt. — 4. Ein in den Laugen verbleibender Farbstoff, welcher bei der Oxydation nicht gefärbt wird. Die verschiedenen Prodd. entstehen in fast gleichen Mengen. — II. m-Sulfanilsäure. 34 g m-Sulfanils., 51 g Hydrol, 530 ccm H_2O und 57 g HCl werden 10—12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstehen dieselben Prodd. wie vorher, mit dem Unterschied, dafs der gelbe Körper nur in Mengen von 4—5% entsteht, dafs dagegen die sulfonierte Leukobase das Hauptprodd. darstellt. Diese Leukobase bildet bei der Oxydation einen violetten, durch NaOH grün werdenden Amidofarbstoff. Diazotiert, hydroxyliert und dann oxydiert bildet sie einen grünen, durch Alkali rot werdenden Farbstoff. Nach der Diazotierung mit A. behandelt, liefert die Base durch Oxydation mit PbO_2 einen Wolle blaugrün färbenden, gegen NaOH bemerkenswert beständigen Farbstoff, welcher vom Vf. als *o-sulfoniertes Malachitgrün* betrachtet wird. Die Fähigkeit, gegen Alkalien beständig zu sein, rührt also wahrscheinlich nicht von der Ggw. einer OH-gruppe in m-Stellung her. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **17**. 517—19. 20/5.) Hesse.

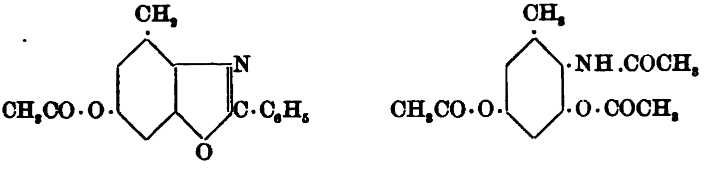
F. Henrich, *Über Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins.* Das kürzlich (Monatshefte f. Chemie **18**. 163; C. **97**. I. 1093) vom Vf. durch Reduktion von Nitrosoorcin erhaltene *Amidoorcin* (I.) wird beim Kochen mit Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, in *p-Benzoyloxy-β-phenyl-o-toluoxazol* (II.) (Blättchen aus A. oder Eg.; F. 133°; ll. in Bzl., Ä., $CHCl_3$, Essigester; wl. in k. PAe.) übergeführt, welches durch alkoh. Kali leicht zu *p-Oxy-β-phenyl-o-toluoxazol* (III.) (Blättchen aus Eg.; F, 239—239,5°;

I. II. III.



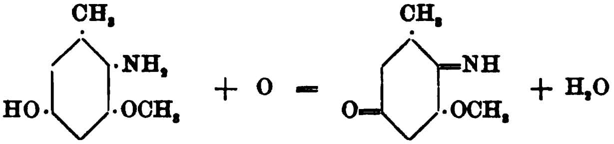
wl. in k. A., Bzl., Ä., PAe.; ll. in Aceton; unl. in Na_2CO_3; l. in kaustischen Alkalien mit goldgelber Farbe und hellblaugrüner Fluorescenz) verseift wird. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt Acetylierung zu *p-Acetyloxy-β-phenyl-o-toluoxazol* (IV.) ein (zl. Nädelchen aus PAe.; F. 113—114°). — Salzsaures Amidoorcin wird beim

IV. V.

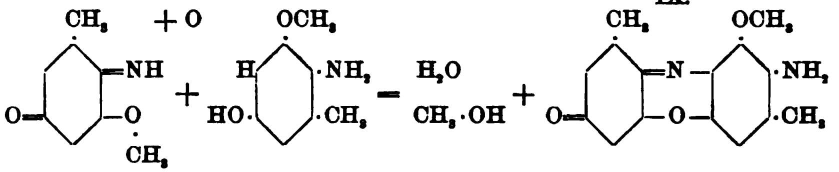


Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat nicht in einen Anhydrokörper, sondern lediglich in *Triacetylamidoorcin* (V.) umgewandelt (zll. Blättchen aus verd. A. oder PAe.; F. 98—99°). — Während die beim Hindurchleiten von Luft durch die alkal. Lsg. des Methylamidoorcins (s. u.) eintretende Oxydation zu einem einheitlichen Prod. führt, verläuft dieselbe beim Amidoorcin selbst je nach den Bedingungen verschieden und liefert ein Gemisch von Farbstoffen, welche noch eingehender untersucht werden sollen. — *Methylamidoorcin* (VI.) giebt, mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat gekocht, *Diacetylmethylamidoorcin* (VII.) (in k. A., PAe. wl., sonst ll. Blätter aus verd. A.; F. 108—109°) u. wird bei ein- bis zweitägigem Durchleiten von Luft durch seine alkal. Lsg. in ein *Phenoxazinderivat* (IX. oder X.), $C_{15}H_{14}N_2O_3$, übergeführt, dessen Entstehung, unter Annahme von intermediärer B. eines Chinonimides (VIII.), wie folgt zu formulieren wäre:

VI. VIII.

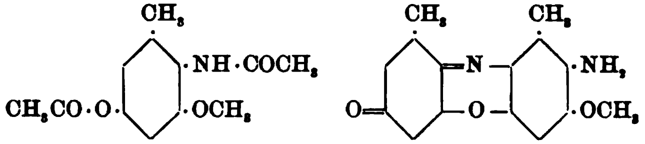


IX.



Die Verb. $C_{15}H_{14}N_2O_3$ krystallisiert aus Bzl. in dunkelroten, zwl. Nadeln vom F. 253°; sie löst sich unverändert in konz. Schwefels. mit dunkelroter und in konz. HCl mit gelbroter Farbe; das aus letzterer Lsg. in dunkelgefärbten, lanzettförmigen Krystallen ausfallende Chlorhydrat wird durch W. dissociiert. Zusatz von $NaNO_2$

VII. X.



zur Lsg. der Substanz in mäßig konz. HCl bewirkt zunächst eine intensiv blaue Färbung, dann Abscheidung eines braunen, noch nicht näher untersuchten Körpers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1104—10. 24/5. [12/5.] Chem. Insitut d. Univers. Graz.)

STELZNER.

A. Reychler, *Über einige Derivate des Anisaldehyds.* Bei der von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 976; C. **90**. I. 862) angegebenen Rk. entstehen wahrscheinlich aldolartige Verbb. als Zwischenprod. Die Rk. läßt sich aber folgendermaßen formulieren:

$$C_6H_5COH + CH_3CO_2(C_2H_5) = H_2O + C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2(C_2H_5).$$

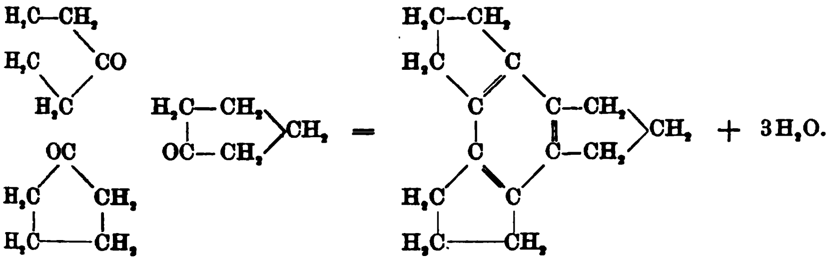
Nach dieser Rk. konnten folgende Verbb. erhalten werden: *p-Methoxyzimmtsäureäthylester*, $C_6H_4{<}^{CH=CH \cdot CO_2 \cdot (C_2H_5)}_{OCH_3}$, aus Na, Essigester und Anisaldehyd (1. Mol. Aldehyd pro 1 Atom Na) unter Kühlung mit Eisw., Versetzen des Gemenges nach

ca. 12 Stdn. mit 1 Mol. Eg. und W. und Fraktionieren des Rohprod. erhalten, gelbliche Krystalle, F. 49°, Kp. 315°. Ausbeute: 70 g kryst. Prod. aus 100 g Anisaldehyd. — *p-Methoxyzimmtsäure*, $C_6H_4(OCH_3)CH{=}CHCO_2H$, lange, schwach gelbliche Nadeln, F. 170°. — *Dibrom-p-methoxyzimmtsäureäthylester*, $C_6H_4\cdot(OCH_3)CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2C_2H_5$, geruchlose, weiße, prismatische Krystalle, F. 114°. — *p-Methoxyphenylpropiolsäure*, $C_6H_4(OCH_3)\cdot C{\equiv}C\cdot CO_2H$, durch mehrfache Behandlung des vorst. Esters der Dibrom-p-methoxyzimts. mit alkoh. KOH in einer Ausbeute von 40°/₀ der Theorie erhalten, F. 132—139° (zers.), wl. in W., zl. in alkoholhaltigem W. — *p-Methoxyphenylacetylen*, $C_6H_4(OCH_3)C{\equiv}CH$, durch Kochen von 20 g p-Methoxyphenylpropiols. mit 180 g Anilin dargestellt, große, harte Krystalle, F. 28,5°, Kp. 205—212°, unl. in W., ll. in Ä., erinnert im Geruch an Anisaldehyd, giebt in alkoh. Lsg. mit ammoniakal. Kupferchlorür einen olivgelben, mit $AgNO_3$ einen gelblichen Nd., welche Ndd. beim Erhitzen schwach explodieren. — *Methylanisylketon*, $C_6H_4(OCH_3)COCH_3$, bildet sich beim Kochen von p-Methoxyphenylpropiols. mit W., F. 38,5°.

Die CLAISEN'sche Rk. wurde auch auf Piperonal angewandt und dabei *Oxymethylenzimmtsäureäthylester*, F. 65—68°, Kp. 316—320°, erhalten, welche Verb. weiter untersucht werden soll. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 510—15. 20/5.) HESSE.

O. Wallach, *Über Kondensationsprodukte cyklischer Ketone (III.)*. Das *cyklische Pentanon* (I.) läßt sich, ganz wie Aceton, in dreifacher Art mit sich selbst kondensieren. Die der B. des Mesityloxyds u. des Phorons aus dem Aceton entsprechende Kondensation des Pentanons ist vom Vf. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2955; C. **97**. I. 321) beschrieben worden; jetzt zeigt derselbe, daß, wenn man mit trockenem HCl-Gas in der Kälte gesättigtes Cyklopentanon einige Wochen sich selbst überläßt, auch eine der B. des Mesitylens analoge Kondensation zu *Triscyklotrimethylenbenzol*, $C_{15}H_{18}$ (III.) nach folgendem Schema vor sich geht:

I.



Unverändertes Pentanon und nebenher entstandenes *Bicyklopentenpentanon*, $C_{10}H_{14}O$, werden mit Wasserdampf aus dem Reaktionsprod. abgeblasen, dann äthert man aus und fraktioniert. Das *Triscyklotrimethylenbenzol* geht bei 13 mm zwischen 180—200° über und erstarrt alsbald zu farblosen, spröden Krystallen, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 96—97° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1094—96. 24,5. [8/5.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

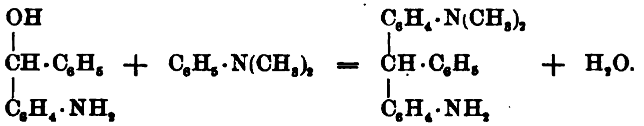
S. Gabriel u. **G. Eschenbach**, *Zur Kenntnis der Derivate des Acetophenons*. — *ω-Amidoacetophenon*, $C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot NH_2$, giebt — wegen der Empfindlichkeit des freien Ketons gegen Alkali — in schwach saurer Lsg. mit Na-Amalgam reduziert, Acetophenon u. NH_3; das *Oxim des ω-Phenoxyacetophenons* (= *Oxim des Benzoylmethylphenyläthers*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OC_6H_5$, wird ähnlich in *α-Phenyläthylamin*, $CH_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$, u. Phenol gespalten. — *ω-Amidoacetophenonoxim*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Bräunliche oder rötlich gelbe, flache Nadeln aus A.; F. 140°. — *ω-*

Cyanacetophenon, $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CN$, wird am besten durch Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit KCN in verd. A. dargestellt. (Ausbeute: ca. 60% der Theorie.) Die Reduktion dieses Cyanketons mit Na + A. führt nach GARELLI (Gaz. chim. ital. I. 142; C. **92**. I. 778) zum *Phenylpropylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; eine partielle Reduktion zum *β-Phenyl-β-milchsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2CN$, erreichten Vff. durch Anwendung von Na-Amalgam. Reduziert man letzteres Nitril mit Na + A. weiter, so bildet sich wieder Phenylpropylamin, eine Base, die auch aus *Zimmtsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CN$, auf gleichem Wege erhalten wurde. Das Phenylmilchsäurenitril wird von PCl_5 in *Phenylchlormilchsäurenitril*, C_9H_8NCl. (Gelbliches Öl; Kp_{24} 165°), von rauchender HBr in ein *Additionsprod.* $C_9H_9NO \cdot 2HBr$ (ll. rhombische Blätter; F. 116°) u. von konz. HCl in ein analoges Additionsprod. (flache Nadeln) umgewandelt, welches beim Eintragen in lauwarmes W. *β-Phenyl-β-milchsäureamid*, $C_6H_5 \cdot (OH)CH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ (vierseitige Schuppen; F. ca. 119—120°) lieferte. Beim Kochen mit 15%iger HCl entsteht aus dem Amid *Zimmtsäure*, $C_6H_5CH : CH \cdot COOH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1126—29. 24/5. [10/5.] I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) STELZNER.

Heinrich Kippenberg, *Über einige aromatische Amidoalkohole und deren Derivate. o-Amidoacetophenon*, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (COCH_3)^1$ (Darst. vgl. im Original), giebt nach der von GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1300; C. **96**. I. 1275) beim o-Amidobenzophenon, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4(COC_6H_5)^1$, angewandten Methode nicht das analoge Hydrol, sondern das um 2 H-Atome ärmere *o-Diamidoacetophenonpinakon*, $[(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)(OH) \cdot C—]_2$ (Prismen aus verd. A.; F. 169—170°). *o-Amidophenyl-p-tolylketon*, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO \cdot C_6H_4[CH_3]^4)^1$ (gelbe Prismen oder Tafeln aus abs., bezw. glänzende, goldgelbe Blättchen aus verd. A., F. 96°. Chlorhydrat: lange, weiße Nadeln. Bromhydrat: kurze Säulchen. Sulfat: lange Prismen. Pt-Salz: orangefarbene, zersetzliche Sternchen. Pikrat, $C_{14}H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, kurze, dicke Prismen aus A., F. 146°) wird am besten durch Einw. von Na-Hypobromitlsg. auf das aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid durch Einleiten von NH_3 in die benzolische Lsg. erhältliche *p-Toluol-o-benzoësäureamid*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ (in Bzl. und Lg. wl., sonst ll. Nadeln aus W., F. 175—176°) dargestellt; es giebt, mit Na-Amalgam in verd. alkoh. Lsg. reduziert, *o-Amidophenyl-p-tolylcarbinol*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NH_2)^2$, das aus Bzl. + Lg. in glänzenden Nädelchen vom F. 99,5° krystallisiert, in Amylalkohol wl., in Lg. swl., sonst jedoch ll. ist. Gegen Rhodanwasserstoff und Harnstoff verhält es sich dem o-Amidobenzophenon völlig analog, indem es bei Einw. derselben *4-p-Tolyltetrahydrothiochinazolin* (I.) (glänzende Nadeln aus A., F. 224°, sll. in Eg., Essigester, Aceton, ll. in h. A., wl. in k. A., Bzl., Lg., Ä., fast unl. in W. Die Salze wurden durch W. dissociiert), bezw. *4-p-Tolyltetrahydroketochinazolin* (II.) liefert (in A., Aceton, $CHCl_3$, Bzl. ll., in Lg., Ä. wl., in W. unl. Prismen vom F. 208—209°; l. in h. konz. HCl, doch fällt es beim Erkalten der S. wieder aus). — Das um 2 H-Atome ärmere *4-p-Tolyldihydroketochinazolin* (III.) entsteht beim einstündigen Erhitzen gleicher Teile Harnstoff und o-Amidophenyl-p-tolylketon, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_3]^4)^1$, auf 180—190°. Es krystallisiert aus viel h. A. in kurzen, graugelben Prismen vom F. 286°, ist ll. in Eg., $CHCl_3$, $CH_3 \cdot OH$, zl. in h. A., Bzl., wl. in Ä., Aceton, Essigester, Lg., unl. in W. und besitzt stark basische Eigenschaften. Sein Chlorhydrat krystallisiert aus HCl, sein Au-Salz, $C_{15}H_{12}N_2O \cdot HAuCl_4 + H_2O$, schmilzt bei 251—252° unter Zers. — p-Amidobenzophenon liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam *p-Amidobenzhydrol*, $(NH_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (CH[OH] \cdot C_6H_5)^1$ (in Ä. und Lg. wl., sonst sll. Nadeln aus W. oder Bzl., F. 121°), dessen anfangs farblose Lsg. in Eg. sich bald intensiv rot bis violett färbt und dann einen zunächst grünen, später dunkelbraunen Körper ausscheidet. Auch aus verd. Essigs. scheidet sich eine alsbald orangegelb werdende, völlig unl. Verb. ab, die ein *poly-*

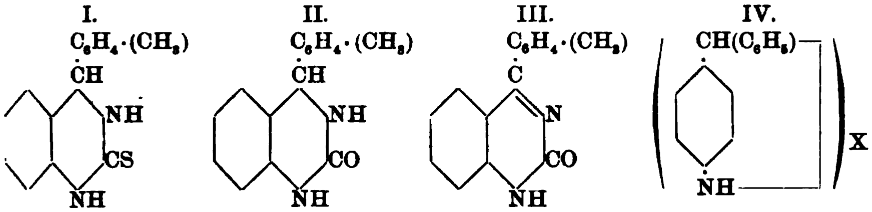
neres p-Amidobenzhydrolanhydrid (IV.) sein dürfte (F. 220—225° unter Zers.). Bei Einw. konz. Salzs. auf die alkoh. Lsg. des p-Amidobenzhydrols scheiden sich rötlichweiſse, chlorhaltige Krystalle aus, die sich während des Trocknens verfärben; beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in die absol. äther. Lsg. des Hydrols fallen weiſse, schon durch die Luftfeuchtigkeit zers. Krystalle vom F. 270—273° aus, die wahrscheinlich das Chlorhydrat des p-Amidobenzhydrols darstellen, denn Benzoylchlorid wandelte sie, unter Entw. von HCl, in *Benzamidobenzhydrol*, $(C_6H_5CO)NH\cdot C_6H_4\cdot(OH)CH\cdot C_6H_5$, um, eine Verb., die auch aus p-Amidobenzhydrol und Benzoylchlorid direkt entsteht (seideglänzende, sternförmig angeordnete Nadeln aus A., F. 145°). — Leitet man H_2S in die Lsg. des Hydrols in verd. HCl ein, so scheidet sich das *Chlorhydrat des (α'α)-Diphenyldi-p-amidobenzylsulfids*, $[(C_6H_5)CH.C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl]_2S + H_2O$, in Form gelblicher, glänzender Blättchen ab, die sich aus verd. HCl oder salzsäurehaltigem A. umkrystallisieren lassen, sich gegen 190° bräunen und bei 263° unter Zers. schmelzen. Na_2CO_3 fällt aus ihrer Lsg. die freie Base in amorphen Flocken, Ag- und Hg- (nicht aber Pb-) Salze scheiden, unter Regeneration von p-Amidobenzhydrol, Schwefelmetalle ab. — Schmilzt man das Hydrol unter Zusatz von $ZnCl_2$ mit Dimethylanilin, so bildet sich nach folgender Gleichung *Dimethyldi-p-amidotriphenylmethan* (V.):

V.



Diese Verb., die aus A. in weiſsen, an der Luft sich bald grünlich oder bräunlich färbenden Würfeln, bezw. Prismen krystallisiert, ist sll. in Ä., Essigester, $CHCl_3$, Aceton, Bzl.; zll. in $CH_3\cdot OH$, wl. in k. A.; swl. in Lg.; aus ihrer Lsg. in verd. HCl fällt Pikrins. ein amorphes, grüngelbes Pikrat. Die Verss., die Base zu einem krystallisierten Farbstoff zu oxydieren, blieben erfolglos; PbO_2 erzeugte zwar eine schwarzblaue Färbung der Fl., und KOH fällte aus dieser einen braunen Körper, der von HCl-haltigem A. unter B. einer im auffallenden Licht blaugrünen, im durchfallenden rotvioletten Lsg. aufgenommen wurde, jedoch stets amorph wieder ausfiel.

I. II. III. IV.



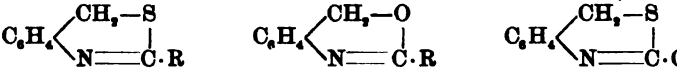
Das Ergebnis der Arbeit des Vf.'s ist, daſs rein aromatische Ketone durch Na-Amalgam in Hydrole übergehen, während fettaromatische, wie Acetophenon und dessen o-Amidoprod., hierbei gröſstenteils nur zu Pinakonen reduziert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1130—41. 24/5. [10/5.] I. Chem. Inst. der Univers. Berlin.)

STELZNER.

Heinrich Kippenberg, *Beitrag zur Kenntnis der Phenpenthiazole. μ-Alkylphenpenthiazole* (I.) lassen sich nach den Verss. von GABRIEL und POSNER (Ber. Dtsch. chem Ges. **27**. 3518. 3523; C. **95**. I. 375) auf zwei Wegen erhalten: 1. Durch Einw. eines Säurechlorids oder -anhydrids auf o-Amidobenzylalkohol $(NH_2)^2\cdot C_6H_4\cdot(CH_2\cdot OH)^1$, bez. o-Amidobenzylchloridchlorhydrat, $(NH_2)^2\cdot C_6H_4\cdot(CH_2Cl)^1\cdot HCl$ (ev.

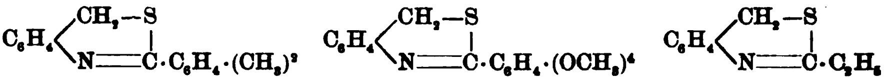
-bromidbromhydrat) und darauffolgendes Erhitzen der so erhaltenen μ-Alkylphenpentoxazole (II.) mit P_2S_5. — 2. Durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzylchloridchlorhydrat mit Thiamiden $R\cdot CS\cdot NH_2$. — Nach den Verss. des Vf.'s ist die erstere Methode zur Darst. aliphatisch, die zweite zur Gewinnung aromatisch sustituierter Phenpenthiazole die geeignetere. — *μ-p-Tolylphenpenthiazol* (III.) aus o-Amidobenzylchloridchlorhydrat und p-Toluylsäurethiamid. Hellgelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 109—110°; wl. in Lg., sonst ll., aus seiner Lsg. in HCl wird es durch W. gefällt. — Pikrat, $C_{15}H_{13}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Orange Nadeln aus A.; F. 156—157°. — *μ-o-Tolylphenpenthiazol* (IV.) aus o-Amidobenzylbromidbromhydrat und o-Toluylsäure-

I. II. III.



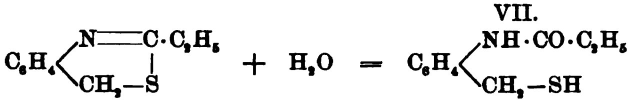
thiamid. Gelbliche, glänzende, rautenförmige Blättchen aus verd. A.; F. 54,5—56°. — *μ-p-Methoxyphenylphenpenthiazol* (V.) aus o-Amidobenzylchloridchlorhydrat und Anissäurethiamid (Rehländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2159; C. **94**. II. 687). Der p-Tolylverb. ähnliche Krystalle aus verd. A.; F. 124,5°. — Chlorhydrat, F. 212° unter Zers. — *μ-Aethylphenpenthiazol* (VI.) aus dem aus o-Amidobenzylalkohol und Propions.-anhydrid dargestellten μ-Aethylphenpentoxazol mittels P_2S_5. Gelbliches, ll., mit Wasserdampf flüchtiges Öl; Kp_{758}. 270—272° unter geringer Zers. — Bromhydrat, $C_{10}H_{11}NS\cdot HBr$. Rhombische Täfelchen oder Nadeln aus HBr.; F. 180—181°. — Pikrat, $C_{10}H_{11}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbrote Prismen aus A.; F. 135—136°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{11}NS)_2\cdot H_2PtCl_6$, Prismen. — Der Luft ausgesetzt, oxydiert sich die Base, nach

IV. V. VI.

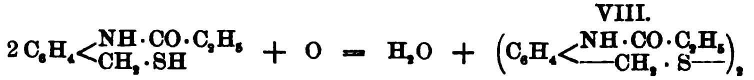


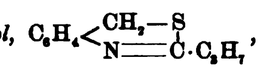
intermediärer B. von o-Propionylamidobenzylmerkaptan (VII.), zu *o-Propionylamidobenzyldisulfid* (VIII.). (Glänzende Nadeln aus A.; F. 190—191°; ll. in Bzl., Aceton, Eg.; wl. in Lg., h. A.; swl. in k. A.; unl. in W.; indifferent gegen verd. SS. und Alkalien. Auch aus o-Amidobenzyldisulfid (Gabriel, Posner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1026; C. **95**. II. 140) und Propions.-anhydrid darstellbar):

VII.



VIII.



μ-Propylphenpenthiazol, , analog dem vorigen aus o-Amidobenzylalkohol, Buttersäureanhydrid u. P_2S_5 gewonnen. Gelbliches Öl; Kp_{27}. 282—284°; flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat, $C_{11}H_{13}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 142—143°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1141—47. 24/5. [10/5.]. I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) Stelzner.

H. L. Wheeler und **B. W. Mac Farland**, *Über die Darstellung von m-Brombenzoësäure und von m-Bromnitrobenzol.* Metallisches Eisen ist ein besserer Bromüberträger als Eisenbromür u. vermag Bromierungen mit guter Ausbeute in offenen

Gefäfsen zu bewirken, die sonst nur in geschlossenen Röhren vorgenommen werden können. Zur Darst. von *m-Brombenzoësäure* werden 20 g Benzoës. mit 5 g Eisendraht am Rückflufskühler auf 170° erhitzt, dann tropfenweise mit 48 g Brom versetzt u. langsam auf 260° erwärmt. Das Eisen bleibt zum Teil unangegriffen. Man erhält nach der Auflösung in Natronlauge, Filtration, Fällung mit HCl, Ausschütteln mit A., Dest. u. Krystallisation aus 50%ig. A. u. aus Bzl. etwa gleichviel m-Brombenzoës., F. 152—153°, als Benzoës. angewandt worden war. Beim Erhitzen von 5 g Benzoës. mit 2 g Eisen u. 37,4 g Brom im geschlossenen Rohr auf 225° während 5 Stdn. entstand nur *Perbrombenzol*, C_6Br_6. Zur Darst. von *m-Bromnitrobenzol* wurden 30 g Nitrobenzol mit 3 g Eisen am Rückflufskühler im Ölbade auf 120° erhitzt, langsam mit 60 g Brom versetzt und im ganzen $1^1/_2$ Stunde im Ölbade gelassen. Man dest. mit Wasserdampf und erhält bis 85% der theoretischen Ausbeute. Während p-Dichlorbenzol für sich mit Brom gekocht werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, findet auf Zusatz von etwas Eisen sofort Entw. von HBr statt, u. die Masse erstarrt. Nach dem Auswaschen des Eisenbromürs u. Krystallisation aus h. abs. A., in welchem es wl. ist, erhält man schöne, farblose Nadeln oder Prismen von *1,4-Dichlor-2,5-dibrombenzol* (?), $C_6H_2Cl_2Br_2$, F. 148°. Diese Substanz wird durch h. Salpeters. und durch geschmolzenes Ätznatron nicht angegriffen. (Amer. Chem. J. **19**. 363—67. Mai. Yale University.) BODLÄNDER.

Theod. Salzer, *Die norhemipinsauren Salze und meine Krystallwassertheorie.* Da in der Arbeit von FREUND und HORST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 332; C. **94**. I. 582) über *Norhemipinsäure*, $C_6H_2(OH)_2^{1,2}(COOH)_2^{3,4}$, die Angaben über den Krystallwassergehalt einzelner Salze in Widerspruch standen mit der Krystallwassertheorie des Vf.'s, so hat derselbe die in Frage stehenden Salze nochmals dargestellt und gefunden, dafs *saures norhemipinsaures Ammonium*, $C_8H_5O_6 \cdot NH_4$, krystallwasserfrei ist, aber zwischen 135—180°, anscheinend unter Anhydridbildung, 1 Mol. H_2O abgiebt, dafs *neutrales norhemipinsaures Ba*, $C_8H_4O_6 \cdot Ba$, nicht 2, sondern höchstens 1 Mol. H_2O enthalten kann, und dafs die *sauren norhemipinsauren Ba- und Ca-Salze* (in W. wl. Nadeln) mit 3 Mol. H_2O krystallisieren, die sie zwischen 100—125° verlieren, während sie bei weiterem Erhitzen (auf 135—180°, bezw. 150—180°) noch weitere 2 Mol. H_2O abgeben unter B. von Anhydridsalzen. — Die beiden letzten Salze bilden Ausnahmen von Regel IV des Vf.'s, wie sie aber bei Salzen von SS. mit benachbarten COOH-Gruppen öfters beobachtet werden. Die übrigen Salze folgten dagegen den vom Autor aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten. — Das von FREUND und HORST beschriebene *krystallisierte neutrale Ca-Salz*, $C_8H_4O_6Ca + 3H_2O$, konnte Vf. nicht erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1101—4. 24/5. [10/5.] Worms.) STELZNER.

J. Volhard, *Über den Diphenylacetessigester.* Aus Phenylessigsäureäthylester erhielt W. WISLICENUS (LIEBIG's Ann. **246**. 340; C. **88**. 1113) mit Oxaläther und Natriumäthylat den Phenylessigoxalester, $C_2H_5O \cdot CO—CH(C_6H_5)—CO—CO_2C_2H_5$, u. aus diesem durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 Phenylbrenztraubens., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$. Bei Anwendung von 2 Mol. Oxalester reagiert nach Vf. der Phenylessigester unter Einw. von trockenem Natriumäthylat leichter mit sich selbst als mit Oxalester, indem hierbei der *Phenylacetphenylessigester* oder *Diphenylacetessigester*, $C_{18}H_{18}O_3$ (F. 78—79°; glzd., farbl. Nadeln aus A.; ll. in h. A., h. Methylalkohol; l. in Chlf., Bzl. etc.), resultiert:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH_2—COOC_2H_5 \\ C_2H_5O—CO—CH_2—C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ C_2H_5O \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5—CH—CO_2C_2H_5 \\ \quad | \\ CO—CH_2—C_6H_5 \end{array}.$$

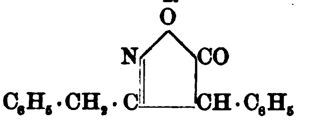
Zur Darst. des Diphenylacetessigesters wird eine innige Mischung von bei 200° im H-Strome getrocknetem, fein zerriebenem Äthylat (aus 9,2 g Na und absol.

wasserfreiem A.) mit Phenylessigester (65 Tle.) erhitzt (Wasserbad, Steigrohr, ca. $^1/_2$ Stde.) und aus der abgekühlten M. der Ester mittels Essigs. gefällt.

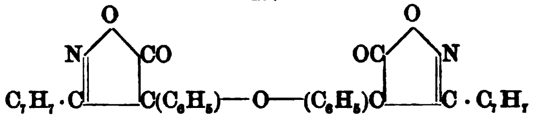
Beim Erwärmen (100°, Rohr) des Diphenylacetessigesters (20 g; 1 Mol.) mit salzs. Hydroxylamin (9,8 g; 2 Mol.), trocknem Natriumcarbonat (5,6 g; $^3/_4$ Mol.) u. A.-W. (100 ccm; 1 : 1) resultieren zwei Verbb., eine in Na_2CO_3 l., das *Benzylphenylisoxazolon* (I.), $C_{16}H_{13}NO_2$ (F. 106—107°; sintert etwas bei 104°; glänzende Nadeln aus 50%ig. A.; sll. in A., Essigäther, Chlf., Eg., Bzl., CS_2; durch Salzs. aus der Sodalsg. gefällt), und eine in Na_2CO_3 unl. Verb., das *Oxim des Diphenylacetessigesters*, $C_6H_5—CH_2—C(NOH)—CH(C_6H_5)—CO\cdot OC_2H_5$ (F. 112—113°; sintert bei 109°; farbl., kompakte Kryställchen aus A.).

Derivate des *Benzylphenylisoxazolons:* 1. Silbersalz, $C_{16}H_{12}O_2NAg$, krystallinisch. — 2. Anilinsalz, $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (F. 112—113°, weiße Nadeln aus Ä.). — 3. Toluidinsalz, $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (F. 116—118°). — 4. Phenylhydrazinsalz, $C_{22}H_{21}O_2N_3$ (F. 118 bis 119° unter Zers.; farbl. Tafeln aus A.; reduziert Fehling'sche Lsg.). — 5. *Verbindung* (II.), $C_{32}H_{24}N_2O_5$ (F. 148—149° unter Zers.; weißes, krystallin. Pulver aus Chlf. mittels Ä.; farblose, sechsseitige Täfelchen aus A.; unl. in Alkalien, l. in Chlf.); B. aus den alkoh. Lsgg. des Isoxazolons und $FeCl_3$ durch Oxydation.

I.



II.

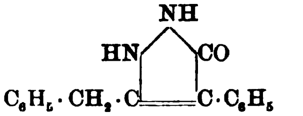


Mit Hydrazinhydrat (1 Tl.) und A. (8 Tle.) erhitzt (1 Stde., Wasserbad; Rückflußkühler), liefert der Diphenylacetessigester (5 Tle.) das *Benzylphenylpyrazolon* (III.), $C_{16}H_{14}ON_2 + C_2H_6O$ (F. 172°; verfilzte Nadeln, resp. anscheinend rhombische Krystalle aus A., am besten aus Toluol; ll. in A., Chlf., Eg.), welches in methylalkoh. Lsg. mit Kali und CH_3J das *Methylbenzylphenylpyrazolon*, $C_{17}H_{16}ON_2$ (F. 237—238°, Krystalle), giebt.

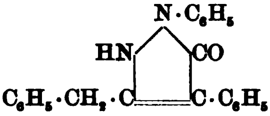
Mittels Phenylhydrazin (16,2 g; 1 Mol. in 60 ccm Eg.) liefert der Diphenylacetessigester (42,3 g; 1 Mol. in 300 ccm Eg.) in h. Lsg. das *Benzyldiphenylpyrazolon* (IV.), $C_{22}H_{18}N_2O$ (F. 231—232°; weiße, glzd. Nadeln aus h. Eg.; l. in h. A., h. Eg.; wl. in Ä., Bzl., Chlf.; unl. in PAe.; sll. in sd. Nitrobzl.); letzteres wird mittels CH_3J bei Ggw. von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur in *Benzyldiphenylmethylpyrazolon*, $C_{23}H_{20}N_2O$ (weiße Nadelbüschel und Nadelwarzen aus A., Eg. etc.; Nadelbüschel aus sd. W.; ll. in A., Eg., Ä. etc.; wl. in W.), übergeführt.

Verhalten des Diphenylacetessigesters gegen konz. Schwefelsäure. Mittels konz. Schwefels. kondensiert sich der Diphenylacetessigester unter Abspaltung

III.



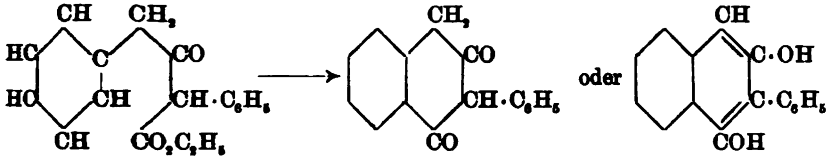
IV.



von A. zu einem Naphtalinderivat, welches entweder ein Diketon (V.) oder ein Hydronaphtol (VI.) ist. Für letzteres spricht die Löslichkeit in Alkali und die B. eines Diacetats. — Das *2-Phenyl-3-hydroxy-1-naphtol* (*2-Phenyl-1,3-hydroxynaphtalin*) (VI.), $C_{16}H_{12}O_2$ (F. 165—166°, farblose, sechs- oder achtseitige Täfelchen aus sd. Chlf.; an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rosarot), giebt mit Essigsäureanhydrid das *Diacetat* $C_{20}H_{16}O_4$ (F. 136—137,5°, weiße Prismen aus A.), ferner beim Durchleiten von Luft durch die Lsg. in Natronlauge infolge Oxydation zunächst als

Zwischenprod. *Phenylhydroxynaphtochinhydron*, $C_{16}H_{11}O_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{11}O_2$ (F. 171,5 bis 172,5°; dunkle, im W. fast schwarze Kryställchen, resp. mkr. granatrote, wetzsteinförmige Gebilde aus A., resp. aus Chlf.-Lsg. mittels PAe.; B. am besten in der alkoh. ammoniakal. Lsg. des Hydroxynaphtols mittels Luft), durch weiteres Einleiten von

V. VI.



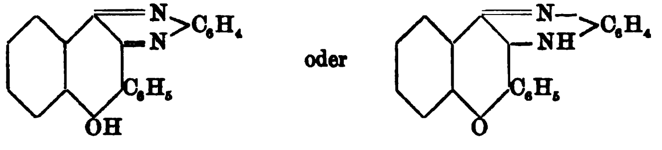
Luft das *Phenylhydroxynaphtochinon* (VII.), $C_{16}H_{10}O_3$ (F. 146—147°, gelbe und rote Nadeln aus A.; geriefte Prismen aus Bzl.; ll. in Ammoniak, Alkalien rotbraun; verhält sich gegen Thiophen wie Isatin, d. h. die Lsg. wird zuerst grün, dann intensiv dunkelblau).

Silbersalz des Phenylhydroxynaphtochinhydrons, $C_{32}H_{20}O_6Ag_2$ (tief dunkelblaurote M.; l. in A., W.).

Derivate des Phenylhydroxynaphtochinons: 1. Silbersalz, $C_{16}H_9O_3Ag$ (braunroter, krystallin. Nd.; l. in reinem W., A.). — 2. *Methyläther*, $C_{16}H_9O_3 \cdot CH_3$ (F. 122 bis 123°; braungelbe, spitze Rhomben aus Methylalkohol). — 3. *Acetat*, $C_{16}H_9O_2 \cdot OCOCH_3$ (112—113,5°; gelbe Tafeln aus A.), mittels Essigsäureanhydrid. — 4. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{10}O_2 \cdot N_2HC_6H_5$ (F. 200° unter Zers.; prismatische Nadeln; u. Mikr. orange; in W. leuchtend rot; Lsg. in konz. Schwefels. prachtvoll violett, durch $FeCl_3$ noch intensiver). — 5. *Oxim*, $C_{16}H_{10}O_2 \cdot NOH$ (F. 215—216°; gelbe Nadeln aus A.; u. Mkr. an den Rändern rot; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv blauschwarz). — 6. *Phenylhydroxynaphtophenazin* (VIII.), $C_{22}H_{14}ON_2$ (F. 229—231°; rotviolette Nadeln aus

VII.

VIII.



Chlf.; ll. in Chlf.; Lsg. in konz. Schwefels. prachtvoll grün, durch W. hieraus wieder unverändert fällbar); B. durch Kochen des Hydroxychinons mit o-Phenylendiamin (h. konz. alkoh. Lsg.); giebt als Derivat das Natriumsalz (rote Nadeln mit grünlich metallischem Oberflächenglanz; ll. in A., W.), das Silbersalz, $C_{22}H_{13}ON_2Ag$ (pulvriger, violetter Nd. mittels ammoniakal. Silberlsg.), das *Acetat*, $C_6H_5 \cdot C_{10}H_4(OCOCH_3)N_2C_6H_4$ (F. 262—262,5°; glzd., gelbliche Nadeln aus Amylalkohol; wl. in Ä., A.; l. in Chlf., Bzl., Eg., Amylalkohol etc.).

Hinsichtlich der Konstitution des Phenylhydroxynaphtochinons (VII.) sprechen die Phenazinb. u. die Indopheninrk. für die o-Stellung der Carbonyle; die p-Stellung der letzteren erscheint jedoch für wahrscheinlicher, da der Methyläther des Phenyl-

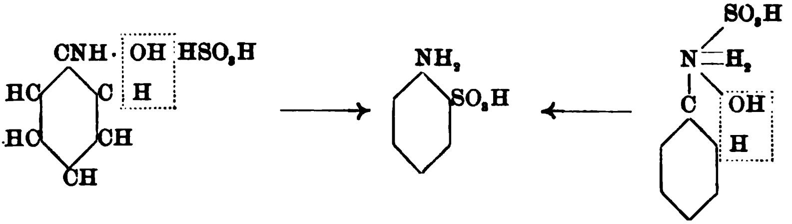
hydroxynaphtochinons wohl die Indopheninrk. giebt, aber mit o-Phenylendiamin nicht in Rk. tritt. — Beim Erhitzen des Hydroxychinons mit Zinkstaub (Überschufs) in einem Wasserstoffstrome destilliert β-Phenylnaphtalin (F. 101—102°; Kp. 346—347°, farbl. Blättchen) über.

Mittels Eisenchlorid wird das Phenylhydroxynaphtol in alkoh. Lsg. zu einer *Verbindung* (F. 278—280°; rotbraune Nadeln und kompakte Krystalle aus Anilin oder Nitrobenzol; unl. in W.; wl. in A., Eg.) oxydiert, deren Zus. noch nicht feststeht. (LIEBIG's Ann. **296**. 1—33. 3/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Bretschneider, *Über die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine.* Nachdem RASCHIG (LIEBIG's Ann. **242**. 209) durch Einw. von wss. schwefliger S. auf salzs. Hydroxylamin die Amidosulfons. erhalten hatte, und SCHMIDT (J. pr. Chem. [2] **44**. 513; C. **92**. I. 296) im Anschlufs an diese Verss. durch Einw. von schwefliger S. auf Derivate des Hydroxylamins zu Sulfaminss. gelangt war, dehnte Vf. dieselben auf das Phenylhydroxylamin (WOHL und BAMBERGER; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1347. 1432; C. **94**. II. 24. 89) und, soweit darstellbar, auf entsprechende Homologe und Verbb. des Naphtalins aus. Als Resultat ergab sich, dafs die schweflige S. wahrscheinlich auf alle Hydroxylamine, besonders natürlich die am wenigsten substituierten, einen acidifizierenden Einflufs auszuüben vermag.

Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin (s. a. BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654; C. **97**. I. 921). Durch Einleiten von schwefliger S. in eine Lsg. von Phenylhydroxylamin in 60%ig. A. bei ca. 10° resultiert als weifser Nd. die *o-Anilinsulfonsäure*, $C_6H_4(NH_2)^1(SO_3H)^2$ (blendend weifse Krystalle aus W.; l. in Alkalien; wl. in W.), deren B. wohl sekundär durch Umwandlung eines primär auftretenden Körpers (I oder II) unter Wasserabgabe erfolgt. Die Ggw. von W. spielt bei der Rk. die Hauptrolle. Bei höherer Temperatur als 10° resultiert als zweites, unter Umständen fast ausschliefsliches Prod. saures schwefels. Anilin.

I. II.



Ammoniumsalz, $C_6H_4(NH_2)(SO_3NH_4)$ (Krystalle aus A.).

Einwirkung schwefliger Säure auf p-Tolylhydroxylamin. Das nach der WOHL'schen Methode dargestellte p-Tolylhydroxylamin lieferte in 60%ig. alkoh. Lsg. unter Abkühlung mit schwefliger S. als krystallinischen Nd. die *p-Toluidin-m-sulfosäure*, $C_6H_3(NH_2)^1(SO_3H)^2(CH_3)^4 + 0{,}5H_2O$ (Bräunung bei 270°; Nädelchen aus W.; l. in A.; identisch mit der S. von SANNOROSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1804; bezw. von NEVILLE und WINTHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1947). — Ammoniumsalz der p-Toluidin-m-sulfons., $C_7H_{12}NSO_3$ (Blättchen).

Einwirkung schwefliger Säure auf o-Tolylhydroxylamin. Das o-Tolylhydroxylamin wurde nach der WOHL'schen Methode aus o-Nitrotoluol in 60%ig. A. und etwas Ä. mittels Zinkstaub unter Zusatz von wenig $CaCl_2$ dargestellt, aber nicht isoliert, sondern direkt in der vom Zinkstaub befreiten Lsg. mit SO_2 behandelt. Es resultierte hierbei neben hauptsächlich o-Toluidin (Reduktionsprod.) wenig *o-Amido-*

m-toluolsulfosäure, $C_6H_3(NH_2)^2(SO_3H)^3(CH_3)^1$ (Nadeln; mit $FeCl_3$ beim Erwärmen rot; identisch mit der S. von v. PECHMANN, LIEBIG's Ann. **173**. 215.)

Einwirkung von schwefliger Säure auf m-Xylyl-o-hydroxylamin Das m-Xylyl-o-hydroxylamin bildet sich aus o-Nitro-m-xylol nach der WOHL'schen Methode nur in sehr geringer Menge und führte mittels SO_2 zu keinem Hydroxylamin.

Es ergaben sich sonach in der Benzolreihe folgende Regelmäßsigkeiten: 1. Die Hydroxylamine der Benzolreihe reagieren mit schwefliger S. unter B. von Amidosulfonss. — 2. Die Säuregruppe dieser Sulfonss. nimmt mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-)Stellungen ein. — 3. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung ungünstig beeinflußt. — 4. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säureb. einzutreten. — 5. Nicht substituierte Hydroxylamine sind der Säureb. am zugänglichsten. Je gröſser die Zahl der Substituenten, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt.

Einwirkung schwefliger Säure auf Hydroxylamine der Anisole, sowie des Chlor- und Brombenzols. Es bildeten sich nach der WOHL'schen Methode nur sehr geringe Mengen der betreffenden Hydroxylamine, und hatte auch die Einw. von schwefliger S. auf letztere keinen Erfolg. —

Ebenso resultatlos verlief die Einw. der schwefligen S. auf unsymmetrisches Methylphenylhydrazin, Phtalylhydroxylamin und Benzhydroxams. Das Phtalylhydroxylamin bereitete Vf. aus Phtalimid und salzs. Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>NH + NH_2OH = C_6H_4(CO)_2NOH + NH_3.$$

Einwirkung schwefliger Säure auf α-Naphtylhydroxylamin. Das α-Naphtylhydroxylamin konnte mittels der Zinkstaubmethode aus α-Nitronaphtalin durch Herabdrücken der Temperatur des Reaktionsgemisches mittels Ä. und Zusatz von etwas Sublimat dargestellt werden, wurde jedoch nicht isoliert. Mit schwefliger S. liefert dasselbe die Naphtion- oder 1,4-Naphtylaminsulfons., $C_{10}H_9NSO_3$ (weiſse Nädelchen; swl. in k. W.; alkoh. Lsg. mit rotblauer Fluoreszenz). Daſs die Sulfogruppe hier die 4-Stellung einnimmt, spricht für die Diagonalbindung in beiden Benzolringen des Naphtalins.

Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin. Als Abkömmling der schwefligen S. konnte von der p-Toluolsulfins. eine analoge Einw. erwartet werden; die Rk. verlief jedoch in anderer Weise, indem als Reaktionsprodd. toluolsulfons. Anilin und eine Verb. $C_{13}H_{13}SNO_3$ (F. 142°, schneeweiſse Blättchen aus wasserhaltigen A.) auftraten, welch' letztere nach ihren Spaltungsprodd. (Nitrosobenzol und Toluolsulfins.) wahrscheinlich die Konstitution $C_7H_7SO_2—N(C_6H_5)(OH)$ besitzt und daher ein Analogon zu der von PILOTY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1896; C. **96**. II. 241) gefundenen Benzsulfhydroxams. wäre. Die p-Toluolsulfins. hat daher hier oxydierend gewirkt. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 285—304. 15/4. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

J. Elliott Gilpin, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze.* Um zu prüfen, ob durch Behandlung eines Anilinsalzes mit Phosphorpentachlorid ein Derivat des Chlorphosphorstickstoffs entstehen würde, erhitzte der Vf. ein Gemisch gleicher Moleküle Phosphorpentachlorid und salzsauren Anilins im Schwefelsäurebade auf 170°. Es bildet sich ein Sublimat einer sehr leicht zersetzlichen weiſsen Substanz, der die Formel $PCl_3(NC_6H_5)$ zukommt. Diese als Trichlorphosphanil bezeichnete Verb. kann nicht umkrystallisiert werden, da sie durch W., A., Ä., Aceton und andere Lösungsmittel unter Entw. von HCl zersetzt wird, wobei eine dunkelgrüne zähe M. zurückbleibt. Beim Kochen mit W entstehen Anilin, Salzs. und Phosphors. Das Sulfat und Nitrat von Anilin geben mit Phosphorpentachlorid

keine ähnlichen Prodd. Salzsaures p-Toluidin giebt mit Phosphorpentachlorid kein flüchtiges Prod.

Eine sehr beständige Verb. entsteht, wenn man Phosphorpentachlorid allmählich unter beständigem Umrühren zu Anilin giebt. Es tritt Erwärmung ein, Salzs. entwickelt sich, und es hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, welches in W. unl., in A. etwas l. ist und daraus in monoklinen Prismen mit Basis erhalten werden kann. Die Substanz wird als Chlorphostetranilid bezeichnet. Sie hat die Formel $PCl(NHC_6H_5)_4$ und entsteht nach der Gleichung:

$$PCl_5 + 4NH_2 \cdot C_6H_5 = PCl(NHC_6H_5)_4 + 4HCl.$$

Durch Kochen mit h. W., konz. Alkali und Salzs. wird die Substanz nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf 180° entstehen Anilin, salzsaures Anilin und Phosphors. Die Substanz ist unl. in Ä., Aceton, Bzl., Lg. und Amylalkohol. Beim Erhitzen entweicht ein Gemisch von Anilin, salzsaurem Anilin und salzsaurem Diphenylamin, wobei ein amorpher schwarzer Rückstand bleibt. Aber auch nach stundenlangem Erhitzen mit dem Gebläse in einem Sauerstoffstrom wird nur ein kleiner Teil der Substanz zersetzt. Der Kohlenstoff konnte nur durch Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefels., Chlor und Phosphor nach dem Erhitzen mit rauchender HNO_3 auf 180° und Stickstoff nach Kjeldahl und nach Dumas bestimmt werden. In sd. Anilin l. sich die Verb. und wird beim Erkalten unverändert ausgeschieden.

Erwärmt man Chlorphostetranilid mit Schwefels., so l. es sich, und es wird HCl entwickelt. Auf Zusatz von W. scheidet sich ein Nd. aus, der durch Erwärmung wieder in Lsg. geht und beim Abkühlen in Form durchsichtiger Oktaeder abgeschieden wird. Die Krystalle sind wasserhaltig und verlieren ihr Krystallw. sehr leicht durch Verwitterung, so daſs der Krystallwassergehalt nicht bestimmt werden konnte. Die Verb. ist eine *Säure* der Formel $P(OH)(NHC_6H_4SO_3H)_4$, ist ll. in W. und A. und giebt äuſserst ll. Blei- und Bariumsalze. Die Verb. entsteht nach der Gleichung:

$$PCl(NHC_6H_5)_4 + 4H_2SO_4 = P(OH)(NHC_6H_4SO_3H)_4 + 3H_2O + HCl.$$

Das Bariumsalz und das Bleisalz haben die Formeln:

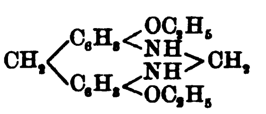
$$[P(OH)(NHC_6H_4SO_3)_4]_2Ba_3H_2, \text{ resp. } [P(OH)(NHC_6H_4SO_3)_4]_2Pb_3H_2.$$

Die drei Toluidine geben mit Phosphorpentachlorid Verbb., die dem Chlorphostetranilid analog sind. (Amer. Chem. J. **19**. 352—63. Mai. Johns Hopkins Univ.)

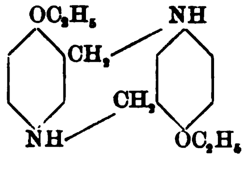
Bodländer.

Carl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Phenetidin und p-Anisidin in saurer Lösung.* Läſst man auf p-Phenetidin in stark salzsaurer Lsg. einen Überschuſs von Formaldehyd einwirken, so erhält man einen gallertartigen Nd., aus dessen wss. Lsg. Alkalien eine Base vom F. 140° ausfällen. Glänzende Blättchen aus A. Unl. in W., wl. in A. Zus. $C_{18}H_{22}N_2O_2$. — $C_{18}H_{22}N_2O_2.HCl$, F. 193°. — $C_{18}H_{22}N_2O_2.2HCl$, F. 122°. — Für die Konstitution kommen Formel I. oder II. in Betracht.

I.



II.

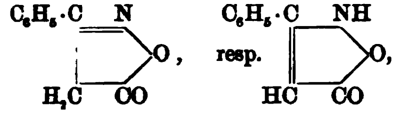


Das salicylsaure Salz der Base besitzt lokal anästhesierende Eigenschaften, ähnlich dem Cocaïn.

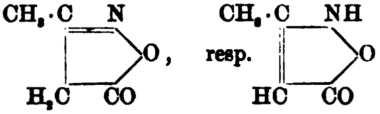
Aus dem p-Anisidin wurden unter denselben Bedingungen zwei anscheinend isomere Basen, $C_{18}H_{22}N_2O_2$, erhalten, die eine leichter l. in A., F. 122°, atlasglänzende Blätter, wl. in Ä.; $C_{18}H_{22}N_2O_2.HCl$, F. 210°; die andere F. 170°; Chlorhydrat, F. 112°. (Chem.-Ztg. **21.** 395—96. 19/5.) MEYER.

Rudolf Uhlenhuth, *Beiträge zur Kenntnis der Isoxazolone.* Die Einw. von Hydroxylamin auf Acetessigester u. dessen Alkylderivate wurde zuerst von WESTENBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 2996) untersucht, welchen Unterss. sich die Arbeiten von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 140; C. **91.** I. 354), HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 495; C. **91.** I. 623) und R. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2731; C. **95.** II. 1117) anschlossen. CLAISEN erhielt aus Benzoylessigester und Hydroxylamin das Phenylisoxazolon (I.), HANTZSCH dementsprechend aus Acetessigester und Hydroxylamin das Methylisoxazolon (II.), wobei nach R. SCHIFF als erstes

I.



II.



Prod. das Oxim, $CH_3—C(NOH)—CH_2·CO_2C_2H_5$, auftritt. Aus dem Verhalten des Benzylphenylisoxazolons gegen Ammoniak und Anilin und ferner gegen Eisenchlorid vermutete VOLHARD (LIEBIG's Ann. **296.** 4; siehe Seite 33), daſs sich alle Isoxazolone mit Aminen verbinden u. durch $FeCl_3$ oxydiert werden. Die Unterss. letzterer Frage und des chemischen Verhaltens der Isoxazolone überhaupt führten nach Vf. zu folgenden Resultaten.

Die untersuchten Isoxazolone sind farblos, krystallisieren gut, werden durch eingeführte Alkoholradikale in ihrem F. erniedrigt, in ihrer Löslichkeit dagegen vergröſsert, reagieren in wss. Lsg. stark sauer, sind unter B. von Salzen ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten, zers. die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte, wirken auf die Oxyde der Schwermetalle nicht ein. Mit Ammoniak und Aminen (nicht mit allen) bilden Phenyl- und Methylisoxazolon beständige, Dimethyl- und Methyläthylisoxazolon unbeständige Salze. Die Salze entstehen durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Isoxazolons gegen ein Äquivalent Metall, ihre Zus. ist bei den verschiedenen Isoxazolonen jedoch nicht analog. Bei dem Phenylisoxazolon findet Austausch eines Wasserstoffatoms des e i n f a c h e n Isoxazolonmoleküls gegen ein Äquivalent Metall, Alkyl oder Ammonium statt:

$$C_9H_7O_2N + KOH = C_9H_6O_2NK + H_2O.$$

Bei dem Methylisoxazolon erfolgt unter Austritt von W. B. eines D o p p e l m o l e k ü l s, welches ein Wasserstoffatom gegen Metall etc. austauscht:

$$2C_4H_5O_2N + KOH = C_8H_7O_3N_2K + 2H_2O.$$

Bei den Salzen des Dimethyl- und Methyläthylisoxazolons ist ein Wasserstoffatom des einfachen o d e r des doppelten Isoxazolonmoleküls durch Metall ersetzt:

$$\underset{\text{Dimethylisoxazolon.}}{C_5H_7O_2N} + AgNO_3 + NH_3 = \underset{\text{Neutrales Ag-Salz.}}{C_5H_6O_2NAg} + NH_4NO_3.$$

$$\underset{\text{Dimethylisoxazolon.}}{2C_5H_7O_2N} + AgNO_3 = \underset{\text{Saures Ag-Salz.}}{C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N} + HNO_3.$$

Das durch Metall, Alkyl oder Ammonium ersetzbare Wasserstoffatom ist **an Stickstoff gebunden**, so dafs demnach die Acylessigester auf Hydroxylamin als Hydroxylverbb. reagieren. Durch Eisenchlorid werden die untersuchten Isoxazolone sämtlich oxydiert.

A. Derivate des *Phenylisoxazolons* (I.) (F. 152° statt 147°; blendend weifse Nadeln; swl. in k. A., Ä.; ll. in sd. A.), B. nach Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 502; C. **91**. I. 623). 1. Kaliumsalz, $C_9H_6O_2NK$, farblose, perlmutterglänzende Blättchen; ll. in W., A. — 2. Bariumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Ba$, farblose, viereckige Blättchen, ll. in W.; l. in A.; unl. in Ä. — 3. Strontiumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Sr \cdot H_2O$, Nadeln oder farblose Blättchen; l. in W., A.; unl. in Ä. — 4. Calciumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Ca$, farblose Nadeln oder Blättchen; ll. in W., A.; unl. in Ä. — 5. Kupfersalz, braunes Pulver, unl. in W. — 6. Silbersalz, $C_9H_6O_2NAg$, dicker, käsiger Nd.; unl. in W., A. — 7. Zinksalz, weifses Pulver. — 8. Kadmiumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Cd \cdot 5H_2O$, farblose, quadratische Blättchen in Drusen; wl. in W., A. — 9. Bleisalz, weifser, käsiger Nd.; unl. in W. — 10. *Methylaminsalz*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$ (F. 95°; glasartige Krystalle; ll. in W., A.; Reaktion der Lsg. neutral; durch Ä. ölig werdend). — 11. *Äthylaminsalz*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (F. 108°; Z. 114°; glasartige Nadeln). — 12. *Anilinsalz*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (F. 110—111°; farblose, quadratische Blättchen; unl. in k. W., A., Ä.); B. durch langsames Verdunsten der äth. Lsg. von Phenylisoxazolon u. Anilin. — 13. *Toluidinsalz*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (F. 117° unter Zers.; weifse Blättchen). — 14. *Phenylhydrazinsalz*, $C_{15}H_{15}O_2N_3$ (F. 153° unter Zers.; weifses Pulver; unlösl. in Ä. — 15. *Methylester*, $C_{10}H_9O_2N$ (F. 78°; weifse Prismen mit aufgesetzten Pyramiden in Drusen; ll. in k. Ä., Chlf.). — 16. *Äthylester*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (F. 76°; weifse, monokline Prismen aus PAe.; ll. in k. A., Bzl.).

B. *Methylisoxazolon* (II.) (F. 169—170°, blendend weifse Nadeln; ll. in k. A., Methylalkohol, Eg., h. Chlf., h. W.; wl. in Bzl., PAe., CS_2, k. Chlf., k. W.; mit $FeCl_3$ tintenartige Färbung; s. a. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 497; C. **91**. I. 623), B. nach Hantzsch durch Zusatz der berechneten Menge Acetessigester (50 g) zu dem auf 45° erwärmten Gemisch von Hydroxylamin und Natronlauge (nach Vf. möglichst konz. Lsg.); ferner in kleinerer Menge nach Vf. aus dem nach R. Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2731; C. **95**. II. 1117) dargestellten Oxim des Acetessigesters (2 g) durch Versetzen mit konz. Ammoniak (5 ccm), Einkochen auf ca. 2 ccm und Zersetzen des gebildeten Ammoniumsalzes des Methylisoxazolons durch konz. Salzs. (1 ccm).

Derivate des *Methylisoxazolons*: 1. Ammoniumsalz, $C_8H_{11}O_3N_3$, etwas rote Nadeln; s. a. Hantzsch. — 2. Kaliumsalz, $C_8H_7O_3N_2K$, farblose, monokline Tafeln. — 3. Bariumsalz, $(C_8H_7O_3N_2)_2Ba + 1{,}5H_2O$, verfilzte, schwachgelbe Nadeln aus W.-A.; ist nach Hantzsch ein Salz der β-Oximidobuttersäure. — 4. *Methylaminsalz*, $C_9H_{13}O_3N_3$ (F. 177—178° unter Zers.; farblose Prismenstrahlen. — 5. *Äthylaminsalz*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$ (F. 135—136°; monokline Krystalle). — 6. *Dimethylaminsalz*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$ (F. 109—111°; farblose Nadeln). — 7. *Diäthylaminsalz*, $C_{12}H_{19}O_3N_3$ (F. 112—114°). — 8. *Anilinsalz*, $C_{14}H_{15}O_3N_3$ (F. 150—151°; monokline Tafeln in Drusen). — 9. *Naphtylaminsalz*, $C_{18}H_{17}O_3N_3$ (F. 116°; weifse Blättchen). — 10. *Phenylhydrazinsalz*, $C_{14}H_{18}O_3N_4$ (F. 102—103° unter Zers.; weifse Blättchen; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in W.; sehr leicht zers.; reduziert Fehling'sche Lsg. schon in der Kälte. — 11. *Methylester*, $C_9H_{10}O_3N_2$ (F. 74—75°, durchsichtige, vierseitige Prismen aus PAe.; ll. in A., Ä.). — 12. *Äthylester*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (F. 90—91°; durchsichtige, quadratische Prismen aus PAe.; ll. in A., Ä.).

C. *Dimethylisoxazolon*, $C_5H_7O_2N$ (F. 123—124°; blendend weifse Nadeln, ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Mineralss. wieder fällbar; ll. in k. Ä., A., Chlf., Bzl., Eg., Anilin, sd. W., sd. CS_2; wss. Lsg. stark sauer; alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rotbraun; giebt neutrale und auch saure Salze); B. durch Versetzen

einer konz. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) in Kältemischung mit NaOH-Lsg. (nach und nach), Schütteln aufserhalb der Kältemischung mit Methylacetessigester (1 Mol.), Ausscheidung des NaCl in der Kältemischung mittels viel konz. Salzs. und Krystallisation aus dem Filtrat.

Derivate des *Dimethylisoxazolons*: 1. Ammoniumsalz, $C_5H_{10}O_2N_2$ (durchsichtige Prismen; sehr wenig beständig). — 2. Saures Bariumsalz, $(C_5H_6O_2N)_2Ba + C_5H_7O_2N + 5{,}5H_2O$ (F. 167—175°; weifse Nadeln; wss. Lsg. sauer; ll. in k. A.). — 3. Neutrales Silbersalz, $C_5H_6O_2NAg$ (F. scheinbar 218° unter Zers.; zunächst käsiger, dann krystallinischer Nd.; ll. in Ammoniak; unl. in W., A., Ä.); B. aus der durch Ammoniak neutralisierten Lsg. des Dimethylisoxazolons mittels $AgNO_3$. — 4. Saures Silbersalz, $C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N$ (F. 197°, grofskrystallinischer Nd.; unl. in W., A., Ä.; l. in Ammoniak; sehr beständig gegen Licht); B. aus der nicht neutralisierten wss.-alkoh. Lsg. des Dimethylisoxazolons.

D. *Methyläthylisoxazolon*, $C_6H_9O_2N$ (F. 50°, weifse Nadeln oder Prismen von schwachem, angenehm aromatischen Geruch; ll. in k. A., Ä., PAe., Chlf., CS_2, Eg., Anilin, Alkalien, Alkalicarbonaten; aus der alkal. Lsg. durch Mineralss. gefällt; zll. in h. W. mit stark saurer Rk.), B. durch Neutralisieren von Hydroxylaminchlorhydrat (2,2 g) mit NaOH (zwei Portionen à 1,3 g in Lsg.) in Kältemischung, Schütteln mit Äthylacetessigester (5 g) ohne Kühlung, Zusatz von konz. Salzs. (10 ccm) in der Kältemischung und Stehenlassen (5—6 Stdn.) des Filtrates in letzterer bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Öles.

Derivate des *Methyläthylisoxazolons*: 1. Bariumsalz, $(C_6H_8O_2N)_2Ba + 5{,}5H_2O$ (Verlust des W. bei 110° unter Aufschäumen; Nadeln; neutral l. in W., A.). — 2. Saures Silbersalz, $C_6H_8O_2NAg + C_6H_9O_2N$ (F. 154°, zunächst käsiger, dann krystallinischer Nd.; ll. in Ammoniak; unl. in W., A., Ä.). (LIEBIG's Ann. **296**. 33—62. 3/5. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Edward Kremers, *Über die chemische Zusammensetzung des ätherischen Öls von Monarda fistulosa Linné.* Die bisherigen Unterss. über äth. Öle der Gattung Monarda scheinen mit dem Öl der Spezies Monarda punctata unternommen zu sein. Vf. hat grofse Mengen der reichlich in der Gegend von Madison wachsenden Monarda fistulosa teils im frischen, teils im getrockneten Zustande destilliert. — Das teils hellrote, teils dunkelrot bis braun gefärbte Öl zeigte D^{20}. 0,941. Durch Ausschütteln mit einer 5%igen KOH-Lsg. wurde *Carvakrol* isoliert, welches Kp. 234,2 bis 236° (korr.), D^{20}. 0,9770 hatte und optisch inaktiv war. — Sulfos. desselben, F. 58—59°. — Nitrosocarvakrol, F. 152—153° unter Zers. — Dinitroverb., F. 117—118°. — Bei der Dest. der ausgeschüttelten Phenole mit Wasserdampf blieben rote Krystalle, F. 219—223°, zurück. Nach der Sublimation zwischen Uhrgläsern zeigten die Krystalle F. 256—266°. Gegen Alkali verhalten sich die Krystalle wie Alizarin. — In den ersten Fraktionen des vom Alkali nicht gel. Öls wurde *Cymol* durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu Oxycuminsäure, F. 156°, nachgewiesen. (Sep. vom Vf., 1—7. Madison, Wis.) HESSE.

E. J. Melzner u. **Edward Kremers**, *Über die chemische Zusammensetzung des Öls aus Monarda fistulosa (L.).* Vff. berichten über weitere Unterss. über dieses Öl (vgl. vorstehendes Ref.); in einer Tabelle werden die physikal. Eigenschaften der zu verschiedenen Jahreszeiten dargestellten Ölproben, sowie deren Phenolgehalt angegeben. Der Gehalt an Phenolen (Carvakrol) wurde durch Ausschütteln und durch Titration bestimmt. In dem von den Phenolen befreiten Öl sind keine Ester vorhanden. Dasselbe wurde fraktioniert. In einer Tabelle werden Kp., D. u. Drehung der verschiedenen Fraktionen mitgeteilt. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Pharmaceutical Review **1896**. Sep. von den Vffn. 1—7. Pharm. Lab. d. Univ. Wisconsin.) HESSE.

W. R. Schumann u. **Edward Kremers**, *Über die chemische Zusammensetzung des Öls von Monarda punctata L.* Durch Dest. des blühenden Krautes mit Wasserdampf wurde ein hellgelbes, angenehm minzartig riechendes Öl, D^{20}. 0,9307, $[\alpha]_D$ = +0,0588°, erhalten. Durch Ausschütteln mit NaOH-Lsg. wurden 56% *Thymol*, F. 50°, isoliert, das vom Thymol befreite Öl zeigte D^{20}. 0,887, $[\alpha]_D$ = +1,716°. In den ersten Fraktionen des Öls wurde *Cymol* durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu Oxycumins., F. 155—156°, nachgewiesen. In den höheren Fraktionen ist Linalool oder ein ähnlicher Körper enthalten. (Pharmaceutical Review **1896**. 1—4. Sep. von den Vffn. Wisconsin. Pharm. Lab. d. Univ.) Hesse.

Fred B. Power u. **Clemens Kleber**, *Über die chemische Zusammensetzung des Öls der Sassafrasrinde und des Öls der Sassafrasblätter.* I. Sassafrasrindenöl. Das durch Dest. der lufttrockenen Rinde in einer Ausbeute von 7,4% erhaltene Öl zeigt eine gelbe bis rotgelbe Farbe, D^{15}. 1,075, $[\alpha]_D$ = +3° 16′ (100 mm). Das Holz der Sassafraswurzeln (von der Rinde befreit) giebt nur 0,9% Öl von denselben Eigenschaften. Durch Ausfrieren des Öles wurden ca. 78% *Safrol* erhalten, der Gehalt des Öles an Safrol mag 80% betragen. Durch Ausschütteln des nicht krystallisierenden Anteils mit NaOH wurden 0,5% *Eugenol* isoliert, welches durch das Benzoat, F. 69°, charakterisiert wurde. In den ersten Destillaten der fraktionierten Dest. des so behandelten Öles wurden *Pinen* und *Phellandren*, ersteres durch das Benzylnitrolamin, F. 123°, letzteres durch das Nitrit nachgewiesen. Gehalt: 10% Pinen + Phellandren. Dagegen konnten Dipenten und Cineol, die bekannten Bestandteile des sehr ähnlichen Campheröls, nicht aufgefunden werden. Das mit dem Namen *Safren* bisher bezeichnete Prod. scheint also ein Gemenge von Pinen mit wenig Phellandren zu sein. In den höheren Fraktionen des Sassafraswurzelrindenöls ist *Rechtscampher* (6,8%) enthalten, ein bisher übersehener Bestandteil; die letzten Fraktionen geben mit H_2SO_4 und Eisessig die für Cadinen charakteristische violette Färbung. Da aber das Sesquiterpen (3%) des Sassafrasrindenöls kein festes Chlorhydrat ergab, so ist die Gegenwart von Cadinen in diesem Öl zweifelhaft. — Der Gehalt des Öles an Campher wurde quantitativ dadurch bestimmt, daſs derselbe durch Reduktion mit Na in Borneol und dieses durch Esterifizieren in den Essigester verwandelt wurde. Der Gehalt des Öles an Essigester wurde dann durch Verseifung ermittelt u. daraus die Menge des ursprünglich vorhandenen Camphers (6,8%) berechnet.

II. Sassafrasblätteröl. Die Ausbeute der frischen Blätter an Öl ist sehr gering, sie beträgt nur 0,028%. Das hellgelbe, citronenartig riechende Öl hat D^{15}. 0,872, $[\alpha]_D$ = +6° 25′. Beim Schütteln mit Na-Disulfit entsteht eine krystallinische Verb., welche beim Zersetzen *Citral* ergab. Nachweis desselben durch die Citryl-β-naphtocinchonins., F. 196°. Nach der Behandlung mit Disulfit wurde das Öl mit alkoh. KOH verseift und mit Wasserdampf rektifiziert, wobei ein Paraffin, F. 58°, zurückblieb. In der alkal. Verseifungslauge waren die K-Salze der Essigs. u. Isovalerians. enthalten. In dem mehrfach fraktionierten Öl wurden Pinen und Phellandren leicht nachgewieſsen. Auſserdem deuten die Rkk. der ersten Fraktionen auf die Ggw. des aliphatischen Terpens *Myrcen* (vgl. Pharm. Rundschau. März 1895) hin. In den höheren Fraktionen des verseiften Öles konnten *Linalool* u. *Geraniol*, letzteres mittels der Chlorcalciumverb., nachgewiesen werden, während die letzten Destillate ein Sesquiterpen enthalten, welches aber auch wie das Sesquiterpen des Rindenöles kein festes Chlorhydrat bildete. — Die zwei untersuchten Öle sind ein interessantes Beispiel der oft beobachteten Thatsache, daſs verschiedene Bestandteile derselben Pflanzen fundamental verschiedene ätherische Öle erzeugen können. (Pharmaceutical Review **1896**. Sep. von den Vffn. 1—8. Lab. von Fritzsche Bros. Garfield. N.-J.) Hesse.

Jacques Passy, *Über eine neue Methode zur Gewinnung von Blütenparfüms.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 515—20. 20/5. — C. **97**. I. 1028.) HESSE.

Physiologische Chemie.

Jules Stoklasa, *Untersuchung über das Chlorophyll.* Zwischen Lecithin und Chlorophyll besteht bezüglich ihrer B. und ihrer Zers. eine grofse Analogie. Das Chlorophyll kann sich ohne das Lecithin nicht bilden. Unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen bildet sich das Lecithin gleichzeitig mit dem Chlorophyll. Das Lecithin häuft sich in den Blättern an, wo es zur Entw. neuer, phosphorreicher Organe dient. Chlorophyllreiche, grüne Blätter enthalten 40—60% der Phosphors. in Form von Lecithin und Chlorophyll. Das von HOPPE-SEYLER (Ztschr. physiol. Ch. **3**. 340; **4**. 193; **5**. 75) isolierte *Chlorophyllan* konnte von dem Verfasser nicht gewonnen werden. Da das Chlorophyll als Lecithin, in welchen die Fettsäuren durch Chlorophyllans. ersetzt sind, betrachtet werden kann, so hat Verfasser das Chlorophyll in der Weise dargestellt, als wenn reines Lecithin gewonnen werden sollte, und hat auf diesem Wege, welcher genau beschrieben wird, eine schwarzgrüne, krystallinische M. mit 3,37% Phosphorgehalt, das *Chlorolecithin*, erhalten. Die Substanz hat wegen des Phosphorgehaltes grofse Ähnlichkeit mit dem Lecithin. Durch die Zersetzungsmethode von HOPPE-SEYLER mittels $Ba(OH)_2$ wurde festgestellt, dafs das Chlorolecithin Cholin, Glycerinphosphors. und Chlorophyllans. enthält. Die Verb. ist vom Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER sehr verschieden. Die Chlorophyllans. bewirkt auch die Färbung der Substanz.

Aus eingehenden Unterss. folgert der Vf., dafs die B. des Chlorophylls von der Ggw. von P abhängig ist. Ohne Phosphor giebt es kein Lecithin und kein Chlorophyll. — Die Unterss. von GAUTIER u. MOLISCH, nach denen das Chlorophyll kein Eisen enthält, kann Vf. bestätigen. Im Chlorolecithin wurde auch kein Eisen gefunden. Der Phosphor, nicht das Eisen, ist also das zur B. des Chlorophylls wichtige Element. Das Eisen spielt eine wichtige Rolle im Zellkern. Durch physiologische Verss. wurde festgestellt, dafs der Zellkern ohne P und ohne Fe sich nicht bildet, während das Chlorophyll nur Phosphor enthält. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 520 bis 523. Prag. Polytechn. Schule.) HESSE.

C. Gerber, *Rolle der Gerbstoffe in den Pflanzen und besonders in den Früchten.* Über die Funktion der Gerbstoffe der Pflanzen ist man verschiedener Meinung. Vf. nimmt an, dafs die Hauptfunktionen der Gerbstoffe darin bestehen, dafs sie verhindern, dafs in den Früchten Umwandlung des Pektins stattfindet, und dafs sie so der Gärung der Zuckerstoffe entgegenwirken. Über das Verschwinden der Gerbstoffe stellte Vf. folgende Verss. an: Zur gleichen Zeit geerntete Kakis (Dyospyros kaki), welche fast reif im gleichen Entwicklungsstadium ankamen und noch viel Gerbstoff enthielten, wurden teils sofort, teils nachdem der Gerbstoff völlig verschwunden war, analysiert. Im Zuckergehalt wurden keine Veränderungen konstatiert. Die Gerbstoffe verschwinden also in den Früchten, ohne Zucker zu bilden. — Hieraus u. aus weiteren Verss., welche Vf. beschreibt, ergiebt sich die Thatsache, dafs in tanninhaltigen Früchten die Gerbstoffe durch vollkommene Oxydation verschwinden, ohne Kohlehydrate zu bilden. Diese Ergebnisse bestätigen die von CHATIN ausgesprochenen Ansichten, welcher so oft die B. von Kohlehydraten aus den Gerbstoffen bestritten hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1106—9. [17/5.*] Marseille. Fakultät der Wissensch.) HESSE.

C. Gerber, *Vergleichende Untersuchung der beim Reifen der Früchte beobachteten Säure- und Gärungsquotienten.* Zuckerhaltige, fleischige Früchte zeigen während des Reifens manchmal einen Respirationsquotienten, welcher gröfser als 1 ist. Vf. unter-

scheidet zwei solcher Quotienten, den *Säurequotienten*, welcher von der Ggw. von SS. herrührt, und den *Gärungsquotienten*, welcher von der ungenügenden Luftzufuhr zu den Zellen und von der daraus hervorgehenden Alkoholbildung herrührt. Vf. beschreibt seine Unterss. über diese beiden Quotienten und legt eingehend die Unterschiede derselben dar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1160—63. [24/5.*].) Hesse.

Ivar Bang, *Über die Kohlehydratgruppe in dem Leukonucleïn.* Von einem drei Monate mit Chloroformzusatz aufbewahrten, eitrigen, tuberkulösen Pleuraexsudat wurde Serum vom Pus abfiltriert. Aus beiden liefs sich Nucleoalbumin gewinnen, das mit konz. Salzs. unter Zusatz von etwas Phloroglucin eine kirschrote Färbung gab. (Pentoserk.) Bei der Dest. mit Salzs. entstand Ameisens. Die Pentose wurde durch das Osazon F. 155—156° nachgewiesen. (Dtsch. med. Wchschr. Bd. 324. 20/5. Berlin. Chem. Labor. d. I. med. Klinik.) Siegfried.

Dioscoride Vitali, *Über die Gegenwart organisch gebundenen Chlors im normalen Harn.* Vf. versucht, die viel diskutierte Frage zu entscheiden, ob der normale Harn organisch gebundenes Chlor enthält, d. i. Chlor, welches durch Silbernitrat u. HNO_3 nicht direkt, sondern erst nach dem Calcinieren des Verdampfungsrückstandes nachweisbar ist. Zu diesem Zwecke wird der Harn mit Ätzbaryt schwach alkalisch gemacht und so Phosphate u. Urate etc. entfernt. Aus dem Filtrat wird durch CO_2 des Ätzbaryt entfernt und das Filtrat vom Bariumcarbonat konz. Die übrigbleibende Lsg. wird mit Silbernitrat gefällt, aus dem Filtrat durch H_2S das Silber und dann durch Kochen der Schwefelwasserstoff entfernt, dann Soda u. Salpeter zugesetzt, eingedampft u. calciniert. Der Rückstand giebt mit Silbernitrat einen starken Nd., der unl. in sd. HNO_3 ist und mit Zink u. H_2SO_4 keine Blausäure entw., also lediglich aus Chlorsilber u. nicht aus Cyaniden oder Cyanaten besteht. Die abweichenden Resultate welche Petit u. Terral beobachtet haben, führt Vf. darauf zurück, dafs diese Autoren das überschüssige Silber nicht durch H_2S, sondern durch Alkalien entfernt haben. In diesem Falle bleibt, wohl infolge der vorhandenen Ammoniaksalze, etwas Silber in Lsg., welches während des Eindampfens zu metallischem Silber reduziert wird. Fein verteiltes Silber aber entzieht bei den in Frage kommenden Temperaturen den Prodd. das Chlor u. bleibt dann so als unl. Chlorsilber bei der Auflsg. der Calcinationsrückstände zurück. Auch bei dem von Petit u. Terral vorgegebenen Verf. kann man indessen das organisch gebundene Chlor nachweisen, wenn man das beim Eindampfen ausgeschiedene, fein verteilte, metallische Silber durch Filtration entfernt. Um die Ggw. von organisch gebundenem Chlor im Harne rasch zu zeigen, wird erst mit HNO_3 angesäuert, mit Silbernitrat gefällt, im Filtrat das Silber durch H_2S entfernt, das Filtrat zur Entfernung von H_2S gekocht, unter Zusatz von Soda u. Salpeter eingedampft u. der Rückstand geglüht. Der Glührückstand wird mit W. aufgenommen und zum Chlornachweis verwendet.

Es ist durchaus notwendig, Soda hinzuzufügen, damit Verluste an Chlor vermieden werden. Zur quantitativen Best. des organisch gebundenen Chlors empfiehlt Vf., erst das anorganisch gebundene Chlor und dann mittels des Calcinationsverfahrens die Gesamtmenge des Chlors zu bestimmen, um endlich durch Subtraktion des ersten Wertes vom zweiten die Menge des organisch gebundenen Chlors zu ermitteln. Eine Extraktion der chlorhaltigen organischen Verbb. aus dem Harn mittels Ä. Chlf. u. PAe. ist bisher nicht gelungen. (Boll. Chim. Farm. **36**. 289—94 u. 321—27. 15/5. und 1/6.) Fromm.

Vaughan Harley, *Über die Spaltung der Fette im Verdauungskanal unter normalen Verhältnissen und nach Exstirpation des Pankreas.* Sowohl normale Hunde als solche, denen die Pankreasdrüse extirpiert war, wurden nach einer Hungerperiode mit Milch gefüttert. Sieben Stunden nach der Fütterung wurden die Tiere getötet

und der Verdauungstractus durch Ligaturen am Oesophagus, Pylorus, Coecum und möglichst nahe am Rectum in einzelne Teile getrennt, in deren Inhalt die ätherll Stoffe: Fett, Fettss. u. nach Neutralisation des Ätherextraktes mit Natriumcarbonat die Neutralfette bestimmt wurden. Aus der Differenz wurden die freien Fettsäuren berechnet.

Schon im Magen wurden bei den normalen Hunden freie Fettss. gefunden, und zwar ein Teil derselben als Seifen; so daſs der Magen nicht nur die Fähigkeit besitzt, Fette in Fettss. und Glycerin zu zerlegen, sondern auch die freien Fettss. mit Alkali zu Seifen zu verbinden. Die Spaltung der Fette ist im Magen jedoch gering. Im Dünndarm war die Menge der freien SS. am bedeutendsten, sie betrug etwa $^3/_4$ des Gesamtfettes, im Dickdarme war sie etwas geringer, hingegen übertraf dort die Menge der Seifen die des Dünndarmes. Der Einfluſs der Pankreasexstirpation auf die Spaltung der Fette war gering. Die Menge der Seifen im Darme war nach der Pankreasexstirpation sogar gröſser, als bei normalen Hunden. (Proc. Royal Soc. London **61**. 249—65. [8/4*.] London.) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Devarda, *Die Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate.* (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **1897**. Sep. v. Vf. — C. **96**. II. 1002.) Haefcke.

Em. Bourquelot, *Bemerkungen über die oxydierenden Stoffe, welche man bei Lebewesen antreffen kann.* Die von Schönbein als *„Sauerstofferreger“* gekennzeichneten Stoffe gehören nach den heutigen Anschauungen zu den Enzymen. Sie sind hauptsächlich charakterisiert durch ihr Verhalten zu Guajaktinktur (Schönbein'sche Rk.), zu p-Phenylendiamin in Ggw. von α-Naphtol u. Soda (Röhmann und Spitzer) u. zu Guajakol (Bourquelot). Vf. teilt diese Stoffe, soweit man sie bei Lebewesen vorfindet, in 3 Gruppen ein:

1. Das Ozon. Dieses bildet den Typus dieser oxydierend wirkenden Stoffe. Nach Schönbein ist eine ganze Reihe von vegatabilischen Säften im stande, eine Zeit lang Ozon zurück zu halten. Wenn man z. B. eine wss. Maceration von gekeimter Gerste mit ozonisierter Luft schüttelt, so erlangt sie die Fähigkeit, Guajakharztinktur zu bläuen, u. bewahrt dieses Vermögen mehrere Stunden lang. Nach dem Kochen verliert die M. ihre oxydierende Kraft. Vf. schlieſst daraus, daſs zum Nachweise eines oxydierenden Enzyms genügt, festzustellen, daſs Guajaktinktur gebläut wird u. nach dem Erhitzen diese Rk. ausbleibt. Man kann für die Gruppe von Körpern die von Schönbein vorgeschlagene Benennung *„Ozonträger“* beibehalten.

2. Zu den „Ozoniden“ (Ozonträger) rechnet Vf. das *Chinon*, das sich den obigen Reagenzien gegenüber wie eine Lsg. von Gummi arabicum oder eine wss. Lsg. von Myrrhen verhält, also wie ein oxydierendes Enzym. Aber die wss. Lsg. des Chinons verliert dieses Vermögen durch Kochen nicht; fügt man ihr jedoch Lsgg. gewisser org. Substanzen hinzu, wie albuminartige Stoffe, so verschwindet die Oxydationskraft schnell in der Kälte u. augenblicklich beim Kochen. Zu gleicher Zeit werden die Fll. dunkel, und zwar entweder rot oder braun. Milch, Blutserum, Urin, Eieralbumin, wss. Verreibungen von Samen zerstören die oxydierenden Eigenschaften des Chinons. Wie Verss. erwiesen, sind es bei der Milch die Eiweiſsstoffe und nicht der Milchzucker, welche schnell dem Chinon seine Oxydationswirkung rauben. Diese Thatsachen lassen den Schluſs zu, daſs manche der im Organismus anzutreffenden Ozonträger dem Chinon chemisch nahestehen.

3. Die Ozoniden sind nur Oxydationsmittel durch einen Teil des Sauerstoffs, welchen sie enthalten; hierzu gehören solche, die nur mit Hilfe des Luftsauerstoffes wirken, dem sie eine gewisse Aktivität verleihen. Man kann mit diesem enzymatischen Vor-

gang die Reduktion des Indigos durch Glucose vergleichen und die wieder erfolgende Oxydation des entstandenen Indigoweifs beim Stehen an der Luft. Bei Wiederholung dieses Reduktions- u. Oxydationsprozesses läfst sich durch die gleiche Menge Indigo mit Hilfe der Luft eine grofse Menge Glucose oxydieren. Demgemäfs ist die Ggw. von oxydierenden Enzymen in einer Fl. nur charakterisiert durch eine Absorption von Sauerstoff, wenn man dieser Fl. oxydierbare Verbb. hinzufügt.

Schliefslich giebt es Substanzen, deren Oxydationswirkung nur bei Gegenwart von H_2O_2 beobachtet werden kann. Sie zers. das H_2O_2 derart, dafs ein Teil des frei werdenden Sauerstoffs mit oxydabeln Körpern sich vereinigt. Derartige auf H_2O_2 wirkende Stoffe sind nach Schönbein unter den Getreidearten sehr verbreitet. So z. B. färbt ein Maisauszug Guajaktinktur nur bei Ggw von H_2O_2 blau. Mit Ochsenblutserum, das man durch Sedimentation in der Ruhe gewonnen hat, kann man die Thatsache konstatieren, dafs nach Zusatz von H_2O_2 u. Guajaktinktur anfangs keine Färbung auftritt, dafs sich dann Gasblasen entwickeln, die eine Zers. des H_2O_2 andeuten. Fügt man dann von neuem H_2O_2 hinzu, so erscheint die Blaufärbung, um wiederum nach dem Schütteln zu verschwinden. Erst wenn man gröfsere Mengen H_2O_2 zusetzt, bleibt die Färbung bestehen. Daraus folgert Vf., dafs dieses Serum einen Stoff enthält, welcher gröfsere Affinität zum O besitzt, als die Guajaktinktur, u. dafs letztere erst oxydiert wird, wenn obiger Stoff mit Sauerstoff gesättigt ist. Der Unterschied zwischen Ozonträgern u. oxydierenden Enzymen besteht nach Vf. darin, dafs diese fähig sind, den aktiven Sauerstoff auf die Gewebe zu übertragen und ihn an andere Körper abzugeben; letztere können ihrerseits die Rolle der Ozonträger spielen und vielleicht noch die Aktivität des Sauerstoffs, welchen sie fixiert haben, modifizieren. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 465—72. 15/5.). Proskauer.

Eduard Buchner, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* II. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 117; C. **97**. I. 422). Der vom Vf. durch Zerreiben u. Auspressen von Bierhefe erhaltene Prefssaft ist bekanntlich im stande, Zucker ohne Mithilfe von Organismen in alkoh. Gärung zu versetzen. Gegen die Annahme, dafs ein enzymähnlicher Eiweifskörper der Träger der Wirkung sei, u. für die Ggw. winziger Stückchen von lebendem Protoplasma im Prefssaft, welche den Zerfall des Zuckers veranlassen könnten, sind verschiedene Stimmen laut geworden; die vom Vf. in vorliegender Abhandlung beschriebenen neuen Verss. sprechen nicht zu Gunsten der letzterwähnten Ansicht.

Als Hefematerial diente wieder Münchener untergärige Bierhefe, bei deren Auspressen dieses Mal der Wasserzusatz pro 1 kg Hefe um 50 ccm herabgesetzt wurde, ohne die Gesamtausbeute von 500 ccm Prefssaft zu verringern. Sog. Getreidepreſshefe, die von den Bäckern bevorzugt ist, lieferte einen Prefssaft, der auf Rohrzucker keine deutliche Gärwirkung ausübte. Dieses Ergebnis wird einigermafsen dadurch verständlich, dafs auch wirksamer Prefssaft, im Eisschrank aufbewahrt nach 2 Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur aber schon nach etwa einem Tage unwirksam wird. Vf. glaubt, die Ursache des Verderbens in dem Gehalt des Prefssaftes an peptischen Enzymen zu suchen; in der That scheidet unwirksam gewordener Prefssaft, auf 45 bis 50° erwärmt nur wenige Flocken von geronnenem Eiweifs aus, dagegen wirksamer Prefssaft unter gleichen Bedingungen grofse Mengen von Gerinnsel. Das Unwirksamwerden geht daher mit einer Abnahme an gerinnbarem Eiweifs einher. Diese Hypothese erklärt auch die konservierende Wirkung von starkem Rohrzuckerzusatz, der die peptischen Enzyme des Prefssaftes in ihrer verderblichen Wirkung hemmt.

Zusatz von antiseptischen Mitteln, Chlf., Bzl., oder 1 $^0/_0$ Natriumarsenit vernichten die Gärwirkung des Prefssaftes nicht; ferner kann dieser im Vakuum bei 30—35° C zur Trockne gebracht werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüfsen. Nach Auflösen des Rückstandes u. nach Filtrieren erhält man ein wirksames Filtrat. Auch

durch Alkoholfällung ist es gelungen, wirksame Substanz zu isolieren. Fällungsverss. mit Ammonsulfat haben bisher noch keine positiven Resultate gehabt. Die obigen Ergebnisse schliefsen bereits jeden Zweifel darüber aus, dafs es sich bei der Gärwirkung des Prefssaftes um eine enzymähnliche chemische Substanz, nicht aber um lebende Plasmateilchen handelt.

Ein neuer Beweis für die Existenz der Zymase in der Bierhefe ist die Thatsache, dafs ausgewaschenes, von anhaftendem W. durch Pressen sorgfältig befreites und bei 37° getrocknetes Hefepulver nach 6 stündigem Erhitzen auf 100° noch kräftig vergärt, während das nämliche Hefepulver nach dem Erhitzen auf 140—145° (eine Stunde lang) keine Gasentwickelung in steriler, 37°/₀iger Saccharoselsg. hervorruft. Die tote Hefe besitzt demnach Gärwirkung, offenbar auf Grund ihres Zymasevorrates, während bei 140—145° im 2. Vers. auch die Zymase vernichtet wurde. Dieselbe steht demnach hinsichtlich ihrer Veränderlichkeit durch trockne Hitze zwischen dem lebenden Hefenplasma und dem Invertin, welch' letzteres der eine Stunde auf 145° erhitzten Hefe noch in wirksamem Zustand entzogen werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1110—1113. 24/5. [3/5.] Tübingen.) PROSKAUER.

Gabriel Bertrand, *Über die Mitwirkung des Mangans bei den durch die Lakkase bewirkten Oxydationen.* Wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1132; C. **96**. II. 93) bereits angegeben, giebt die Lakkase beim Glühen stark manganhaltige Aschen (ca. 2,5°/₀ des Aschengewichtes). Durch fraktionierte Fällung einer wss. Lsg. der Lakkase mit A. wurden zwei Anteile erhalten, von denen der eine mehr, der andere weniger wirksam war, als das zur Fällung verwandte Ferment. Die Wirkung dieser beiden Fraktionen war nun dem Mangangehalt entsprechend. Um festzustellen, ob die Ggw. des Mn auf die Wirkung des Fermentes von Einflufs ist, stellte Vf. aus gewöhnlicher Luzerne (Medicago sativa) ein sehr manganarmes Ferment dar, welches fast gar keine Oxydationswirkung zeigte, während ein Zusatz von l. Mangansalz eine lebhafte Oxydation hervorrief. Bei quantitativen Verss. in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 266; C. **95**. I. 606) angegebenen Weise wurde bei Anwendung einer Lsg. von 0,1 g des Fermentes in 50 ccm Hydrochinonlsg. bei Zusatz von 0,1 g Mangansulfat bei 15° innerhalb 6 Stunden folgende Mengen O absorbiert:

1. Mit Mangan allein	0,3 ccm
2. Mit Lakkase (aus Luzerne) allein	0,2 „
3. Mit Lakkase, welche mit Mangansalz versetzt ist .	6,3 „

Das Mn konnte nicht durch Fe, Al, Ce, Zn, Cu, Ca, Mg oder K ersetzt werden, bei Anwendung von Salzen dieser Elemente wurde nur eine Sauerstoffabsorption von einigen Zehnteln Kubikzentimeter konstatiert.

Aus diesen Verss. ergiebt sich die physiologische Wichtigkeit des Mangangehaltes der Pflanzen. Der Umstand, dafs das Mn nur in sehr geringen Mengen in lebenden Wesen vorkommt, erhöht noch die Tragweite dieser Schlufsfolgerung. Aus den Verss. ergiebt es sich auch, dafs eine ganze Reihe von Verbb., welche man wegen ihrer geringen Menge als physiologisch wenig bedeutend betrachtete, beachtet werden müssen, so z. B. das Zink, das Bor etc. — Es ergaben sich aus den Verss. aber noch weitere Schlüsse. Nach früheren Verss. (vgl. BERTRAND und MALLÈVRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 1012; **120**. 110; C. **95**. I. 276. 482) ergiebt es sich, dafs auch die Pektase das Pektin nicht umwandeln kann, wenn sie vollkommen frei von Ca ist. Man mufs also bei den l. Fermenten nicht nur die organischen, sondern auch die mineralischen Bestandteile, welche man vielleicht *Cofermente* nennen könnte, und welche zusammen mit den ersteren erst das wirksame Agens bilden, beachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1032—35. [10/5.*].) HESSE.

H. J. Taverne, *Bildung von Palmitinsäure bei der alkoholischen Gärung.* In einer holländischen Brennerei wurde beim Verdünnen des einmal destillierten Rohsprits mit W. eine fettige grünliche Ausscheidung erhalten, die nach Unters. Vf.'s im wesentlichen aus palmitins. Kupfer bestand. Die Menge desselben ist sehr gering. Aus einem Destillat von mehreren hunderttausend Litern isolierte Vf. 8 g reine Palmitins. Das palmitins. Cu zeigt die Eigentümlichkeit, in Ä. und Chlf. etwas l. zu sein. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 129—31. Mai.) MUHLERT.

Jos. Schrank, *Ein Beitrag zur Bakteriologie des Brotes.* Vf. untersuchte, wie sich Sporen von Bakterien, die im Teige vorhanden sind, bei dem Backprozeſs verhalten. In den Teig selbst hineingebrachtes Sporenmaterial wurde während des Backens vernichtet, dagegen nicht diejenigen Sporen, welche, als Aufschwemmung in einem Gefäſse enthalten in die Mitte des Teiges gebracht waren. Demnach konnte die Hitze des Backofens die Vernichtung der Sporen nicht bewirkt haben, denn sonst müſsten auch die in den Fläschchen enthaltenen abgetötet worden sein. Wahrscheinlich war zunächst im Teig eine Auskeimung der Sporen vor sich gegangen, worauf die vegetativen Formen bei der Backofentemperatur starben. Der Säuregehalt des Brotes ist nicht die Ursache, daſs das Brot den Backofen keimfrei verläſst. Nach diesen Verss. sind alle Mikroorganismen, die sich im fertigen Brote befinden, nachträglich in oder auf dasselbe gelangt. Der gröſsere oder geringere Säuregehalt bedingt, daſs das Brot einen mehr oder minder geeigneten Nährboden für gewisse Mikroorganismen abgiebt.

Ob die Lockerung des Teiges durch Hefen (Preſshefe) oder durch Hefen und Bakterien (Sauerteig) oder nur durch Bakterien (Bact. levans) geschieht, ist für die Güte und Schmackhaftigkeit des Brotes von groſsem Einflusse. Wird nur eine Reinkultur von B. levans zur Brotbereitung verwendet u. das Mehl mit Ä. vorher keimfrei gemacht, so wird das daraus gebildete Brot die Lockerung und Rindebildung zeigen, aber es fehlt ihm der angenehme aromatische Geruch u. der eigentümliche Geschmack. Durch Bakterienthätigkeit bilden sich im Teige Prodd., die durch die Backhitze nicht verloren gehen u. das Brot zu einem schmackhaften Nahrungsmittel machen. (Z. Österr. Apoth.-V. **35**. 295—97. 10/5.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Zur Bakteriologie und Chemie der Häringslake.* I. Die salzreiche Häringslake ist keinesfalls steril; vielmehr finden sich in ihr Mikroorganismen, hauptsächlich ein Sproſspilz, *Salzhefe* vom Vf. genannt. Man kann sie leicht in Reinkultur nach dem üblichen Verf. gewinnen, besonders wenn man der Nährgelatine einige $^0/_0$ NaCl zusetzt. Die Hefe scheint au die endgiltige Zus. der Häringslake, und bis zu einem bestimmten Grade auf den Geschmack u. Geruch des Fisches nicht ganz ohne Einfluſs zu sein. Vf. beschreibt die morphologischen u. kulturellen Eigenschaften dieser Hefe genauer. Da die Lake, aus der die Salzhefe isoliert wurde, ca. 23 bis 25 $^0/_0$ NaCl enthält, so scheint es nicht ausgeschlossen, daſs sich die Hefe in ihr zu vermehren vermag. An festen Stoffen enthielt die Lake 34 $^0/_0$ (in 100 ccm), wovon 30,8 $^0/_0$ in Ä. unl. waren. Die physiologisch-chem. Prodd. der Salzhefe hat Vf. noch nicht endgiltig festgestellt. Die Herkunft der Hefe glaubt Vf. auf das Meerw. oder auf den Fisch selbst zurückzuführen. Von Interesse sind die von der Hefe konsumierten eigenartigen Nährstoffe; das Substrat bietet hier keine Kohlehydrate, sondern fast ausschlieſslich Substanzen fett u. eiweiſsartigen Charakters, bez. sonstige N-Verbb. Die Salzhefe stellt sich also der normalerweise in der Gestalt von A. oder Essigs. relativ fremdartige Prodd. konsumierenden Kahmhefe (S. Mycoderma) an die Seite; von beiden werden freilich auch Kohlehydrate leicht verarbeitet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 209—22. 22/5. Techn. chem. Lab. Techn. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

Wilhelm Henneberg, *Beiträge zur Kenntnis der Essigbakterien.* Nach der vorliegenden Litteratur mufs man annehmen, dafs Bact. aceti im heutigen Sinne eine Sammelspezies vorstellt, die mindestens 2 Arten umfafst, nämlich das schwärmfähige Bact. aceti Zopf u. das nicht schwärmfähige Bact. aceti Hansen. Ob das Bact. aceti Brown eine besondere Art oder mit dem Zopf'schen Bacterium identisch ist, mufs dahingestellt bleiben. Vf. hat das schwärmfähige Bact. aceti Zopf aus untergärigem hallenser Bier isoliert; dieses, wie das aus obergärigem Biere (Döllnitzer Gose) erhaltene nicht schwärmfähige Essigbakterium hat Vf. mit anderen Essigbakterien (B. aceti, Kützingianum, Pasteurian.) verglichen. Beide Arten erwiesen sich als neu, u. er nennt deshalb das schwärmfähige Bacterium *Bact. oxydans*, das nicht schwärmfähige *Bact. acetosum*. Beide Arten beschreibt Vf. hinsichtlich ihres morphologischen u. kulturellen Verhaltens.

Auf Nährlsgg. mit 2% Dextrose, 0,3% Na_2HPO_4, 0,2% $MgSO_4$, 0,2% NaCl u. verschiedenen N-Verbb. erzeugte Bact. Pasteurian. nur bei 27° S., *Bact. Kützingianum* bei 27° u. 36°, *Bact. aceti* bei 36° am besten, Bact. oxydans bei allen Temperaturen, am besten bei 27° u. 20° S., bei 36° in 4 Verss. keine S., Bact. acetosum bei 36° nur in einer Reihe keine S., bei 27° am besten, bei 20° nach 5 Tagen, bei 8° erst nach 13 Tagen. — Die Oxydation von A. zu Essigs. geht am besten bei Bact. oxydans von statten (bei 23—27°). Der N-Bedarf konnte von allen Arten durch KNO_3, Asparagin, $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumtartrat oder Pepton gedeckt werden. Wenn auch Säuerung zu konstatieren war, konnte in verschiedenen Fällen keine Hautbildung wahrgenommen werden. Verss., in denen keine andere C-Quelle als Ammoniumtartrat oder niedere AA. sich vorfanden, zeigten keine Entw.

Alle Arten oxydierten Dextrose; die Natur der gebildeten S. soll noch ermittelt werden. Bact. oxydans u. acetosum scheinen Dextrose am besten zu oxydieren, am wenigsten Bact. Pasteurian. Maltose wird gut oxydiert von Bact. oxydans, dagegen schlecht von Bact. acetosum; das gleiche gilt von Galaktose. Resultatlos verliefen bis jetzt die Verss. mit Rohrzucker u. Milchzucker bei allen Arten. Dextrin vermochte nur Bact. oxydans zu oxydieren. — An AA. oxydierten Bact. oxydans Erythrit u. Mannit, Bact. oxydans u. acetosum Methylalkohol. Glycerin wurde von keiner der untersuchten Arten oxydiert, Propylalkohol wurde nur bei Bact. oxydans bisher versucht, scheinbar mit positivem Resultat. Äthylalkohol oxydierten alle 5 Arten; jedoch ist der Grad des Oxydationsvermögens bei den verschiedenen Essigbakterien ein verschiedener. Bact. aceti, Kützingianum u. acetosum erwiesen sich hierbei als kräftige Essigbildner, Bact. oxydans u. Pasteurianum als schwächere. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3.** II. 223—28. 22/5. [10/3.] Kryptogam. Lab. Halle a/S.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

F. Eschbaum, *Weitere Bemerkungen über die Haltbarkeit von Jodkaliumlösungen.* Die frühere Mitteilung (vgl. Pharm. Ztg. **42.** 77; C. **97.** I. 484) über die Haltbarkeit von Jodkaliumlsgg., welche mit reinem, aus Glas- oder verzinkten eisernen Retorten dest. W. bereitet waren, bezieht sich nur auf verd. Lsgg. Konz. KJ-Lsgg. (20—50%ig.) zers. sich auch mit reinstem dest. W. nach einiger Zeit. (Apoth.-Ztg. **42.** 353. 22/5.) v. Soden.

Ballard, *Phospho-Guajakol u. Phosphatol. Phospho-Guajakol*, $P(C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot O)_3$, ist Guajakolphosphorigsäureäther, wird durch Einw. von PCl_3 auf eine alkoh. alkal. Lsg. von Guajakol dargestellt. Weifses, brennend schmeckendes Krystallpulver, ohne ätzende Eigenschaften, zl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. fetten Ölen. Giebt mit $FeCl_3$ rote Färbung. — *Phosphatol* ist Kreosotphosphorigsäureester, Darst. wie oben aus Kreosot, rotbraune, dicke, brennend schmeckende Fl., wl. in W., l. in A., Ä., Chlf.

und fetten Ölen. Rk. mit $FeCl_3$ (in A.) grün. (Rép. de Pharm. **1897**. 104. Pharm. Centr.-H. **38**. 338. 27/5.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Anesin* (von F. HOFFMANN, LA-ROCHE & Co.) ist ein wasserlösliches Acetonchloroform. Darst. unbekannt. — *Collaform* = pulverförmige Formaldehydgelatine von C. FR. HAUSMANN in St. Gallen. — *Guajacetin* ist Brenzcatechinacets. (MAJERT & EBERT, Grünau), soll sich in ca. 5 Teilen W. klar u. neutral auflösen. Die Lsg. giebt mit verd. H_2SO_4 Fällung von Guajacetins., F. 130—131°, welche S., längere Zeit auf 140—150° erhitzt, in ihr Lakton, F. 56°, übergeht (Prüfung auf Reinheit). Das Präparat hat sich als brauchbar gegen Tuberkulose erwiesen. — *Hämotropin* ist ein wohlschmeckendes, haltbares, flüssiges Hämoglobinpräparat von C. FR. HAUSSMANN. (Pharm. Ztg. **42**. 380—81. 2/6.) v. SODEN.

Karl Dieterich, *Über Gambirfluorescin und Gambircatechurot.* Das im Gambir enthaltene Gambirfluorescin — so genannt weil der Körper in seinen Lsgg. fluoresciert — befindet sich in der Droge nicht frei, sondern nur als Doppelverb. Zu seiner Darst. werden 5 kg Gambir mit W. befeuchtet, mit 20°/₀ offizineller Natronlauge versetzt u. mit Bzn. oder Ä. ausgeschüttelt. Das Bzn. l. neben dem Fluorescin zwei neue Körper, einen ölartigen u. wachsartigen, der Ä. nur das Fluorescin. Zur Reinigung des letzteren wird es an Schwefels. gebunden, mit NaHO zers. und mit Ä. extrahiert. Das Fluorescin verändert sich beim Eintrocknen seiner Lsg., u. selbst auch beim Stehen der letzteren unter Luftzutritt; es wird rot. Eingedampft gewinnt man ein rotes Harz vom Charakter eines Phlobaphens, das Vf. als Gambircatechurot bezeichnet.

Die frische alkoh. Lsg. des Gambirfluorescins zeigt starke grüne Fluoreszens im auffallenden Lichte und ist gelb im durchfallenden Lichte; in SS. ist es ohne Fluoreszens l. Unl. ist es in Alkalien u. W.; es ist N-frei. Vf. hat das Fluorescin nur in Lsg. erhalten. Beim Einstellen einer konz. Lsg. von Gambirfluorescin in PAe. in eine Kältemischung wurden weiße Nädelchen ausgeschieden, die beim Trocknen rot wurden u. ihre krystallinische Struktur teilweise verloren.

Das Gambirfluorescin kommt nicht frei im Gambir vor, sondern ist entweder an Catechin- oder Catechugerbs. oder an beide zusammen gebunden, u. zwar muß angenommen werden, daß die Verb. der letzteren mit dem Fluorescin eine esterartige ist, so daß der Vorgang bei der Gewinnung desselben einer Verseifung entspricht; eine glykosidartige Verb. liegt hier nicht vor. Das Vorkommen des Gambirfluorescins im Gambir u. das Fehlen desselben im Pegucatechu lassen darauf schließen, daß zwischen beiden Catechuarten weit größere Unterschiede bestehen, als man bisher annahm. Der Hauptunterschied zwischen Pegu- u. Gambircatechurot besteht darin, daß letzteres nicht als solches präexistiert, sondern nur als sekundäres Produkt der Hydrolyse erhalten wird, während ersteres im Pegu vorkommt.

Das Gambircatechurot stellt ein rotbraunes, narkotisch riechendes, harziges Pulver vor, wird beim Reiben elektrisch, schwimmt auf W. u. schm. bei 130—131°; in Ä. ist es unl., zeigt in Lsgg. keine Fluoreszenz, besitzt nicht den bas. Charakter des Fluorescins u. wird von H_2SO_4 mit blutroter Farbe gel. Wird die schwach sauere alkoh. Lsg. mit alkoh. Lauge neutralisiert, so tritt beim Neutralisationspunkt eine intensiv dunkelblaugrüne, an Curcumatinktur erinnernde Fluoreszens auf; letztere verschwindet auf Zusatz von mehr Alkali oder beim Erwärmen. Mit Gerbs. liefert das Gambircatechurot keine Fällung. Die Acetylzahl zeigt, daß im Gambircatechurot noch (OH)-Gruppen vorhanden sein müssen, so daß durch die Oxydation des Fluorescins zu diesem Körper nur ein Teil der (OH)-Gruppen verändert worden ist. Daß dabei (COOH)-Gruppen entstanden sind, schließt Vf. aus der Möglichkeit, sowohl Säure- als Verseifungszahl nach der üblichen Methode bestimmen zu können.

Das aus Gambir durch Bzn. erhaltene fette Öl besitzt eine Säurezahl von 14,89, Esterzahl 43,33 u. Verseifungszahl 58,22; die Jodzahl war sehr niedrig. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 153—61. 4/6. [6/5*.] HELFENBERG. Dtsch. Pharm. Ges. Berlin.) PROSK.

H. Thoms, *Ergotin Keller, Extractum Secalis cornuti fluidum Keller.* Das nach KELLER's Vorschrift hergestellte Ergotin giebt folgende Rkk.: 1. Wird 1 ccm Ergotin mit 8 ccm W. und 1 ccm MAYER'scher Lsg. versetzt, so soll die Lsg. klar bleiben oder höchstens opalisieren. Eine starke Trübung würde saure Rk. des Präparates anzeigen. Setzt man nun fünf Tropfen verd. Salzs. zu, so entsteht ein (bei Ergotin Keller) gelblichweifs gefärbter Nd. Andere Präparate scheiden hierbei eine braun gefärbte Fällung aus. — 2. Die KELLER'sche Cornutinrk., 0,5 ccm Ergotin in 1,5 ccm W. gel., mit einem Tropfen NH_3 und 8 ccm Ä. gut ausgeschüttelt, liefern nach dem Verdunsten der äth. Lsg. einen Rückstand, der, in 1,5 ccm Eg. mit einer Spur Fe_2Cl_6 gel., bei vorsichtigem Schichten auf konz. Schwefels. an der Berührungsstelle eine prachtvoll blauviolette Färbung hervorruft. Die meisten Ergotine des Handels ergeben, je nach dem Alkaloidgehalte, nur schwache rötliche bis rötlichviolette Färbungen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 172—73. 4/6. [6/5.*]; D. Pharm. Ges.) PROSKAUER.

E. Bollin, *Über die Desinfektionskraft des Sanatols.* Das Präparat soll nach den Angaben der Fabrikanten (LEONHARDT's chem. techn. Fabr. in Zwickau) „eine wasserlösliche Form des Kresols" vorstellen. Es ist eine schwarzbraune, stark sauer reagierende Fl., die sich in W. in stärkerer Konzentration klar l., von 10°/₀ Sanatolgehalt abwärts aber trübe wss. Fll. liefert. Nach Analysen ist das Sanatol ein mit Schwefels. aufgeschlossenes Kresol, also gewissermafsen identisch mit dem von LAPLACE für die Desinfektion empfohlenen „Schwefelcarbol". Das Sanatol stellt in wss. Mischungen ein kräftiges Desinfiziens vor, das in 1°/₀ig. Verd. schon nach einer Minute alle angewendeten Mikroben (Staphylo- u. Streptokokken, Bac. Diphtheriae, Typhi, Cholerae, murisepticus) abtötete; es wirkt intensiver als Phenol, u. zwar auch in Fäcesgemischen. Milzbrandsporen erwiesen sich dem Sanatol gegenüber widerstandsfähiger als dem Phenol gegenüber; auch in Bouillonmischungen waren die Wirkungen schwächere. Die Wirksamkeit des Sanatols ist nicht dem Überschusse an in ihm enthaltener Säure einzig und allein zuzuschreiben, letztere spielt aber bei der Desinfektionswirkung des Sanatols eine wesentliche Rolle. (Hyg. Rundsch. 7. 334—44. Hyg. Inst. Halle.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

C. Claessen, *Über ein Vorkommen von schädlichen Schwefelverbindungen im Moor des Rittergutes Chinow bei Grofs-Bochpol in Pommern.* Eine an der Böschung eines tief eingeschnittenen Grabens, $^5/_4$ m unter der Oberfläche zu Tage tretende Quelle setzte auf dem Moor einen weifslichen Überzug von Eisenoxydulsalz ab. FeS_2 giebt durch Oxydation im durchlüfteten Boden $FeSO_4$ und freie Schwefels. Eine Probe des so weifs bedeckten Moores lieferte so grofse Mengen von Eisenvitriol bei der Analyse, dafs man nach der Oxydationsgleichung $FeS_2 + 7O = FeSO_4 + SO_3$ das ursprüngliche Vorhandensein von 22,89°/₀ an Fe gebundener Schwefelsäure der gleichen Menge freier Schwefelsäure in der Moortrockensubstanz annehmen konnte. Nimmt man in 1 cbm Moor 200 kg fester Stoffe an, und sollte durch Aufbringen des schädlichen Grabenauswurfes die angrenzende Moorpartie mit einer 10 cm mächtigen Schicht bedeckt werden, so würde man auf einer Fläche von 100 qm 1007 kg Schwefeleisen aufgebracht haben, die 915 kg freie und gebundene Schwefels. liefern könnten, wodurch natürlich eine Vegetation vollständig unmöglich geworden wäre. (Mitt. Ver.

Förd. der Moorkultur **13.** 444; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26.** 226. April. [Referent REITMAIR].) HAEFCKE.

Paysan, *Über die Herstellung von trockenem Superphosphat.* Vf. macht gegenüber einer Kritik von R. WALTER, sowie von E. MEYER auf die günstigen Resultate aufmerksam, welche mit der Herstellung trockener Superphosphate ohne Anwendung von Kunstdarren erzielt worden sind. (Chemische Rdsch. **1897.** 186—87. Rendsburg.) MEYER.

W. Schneidewind, *Erhaltung des Stickstoffes, sowie die Umsetzung der verschiedenen Stickstoffformen im Stalldünger.* Die interessante Arbeit zerfällt in zwei Hauptabschnitte: a. Ammoniakverluste und Salpetergärung (bearbeitet von Vf. und H. C. MÜLLER). — b. Konservierung des Stalldüngers, sowie die hierbei stattfindenden Umsetzungen der verschiedenen Stickstoffformen (bearbeitet v. Vf. u. NAUMANN). — Die aus den umfangreichen Unterss. abzuleitenden Schlüsse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. In der Praxis sind höchstwahrscheinlich die Verluste, welche durch Verdunsten von NH_3 entstehen, überall da, wo man für die Erhaltung des N nichts thut, größer als die Verluste an elementarem N. In einzelnen Fällen können aber auch die letzteren die ersteren überflügeln, namentlich da, wo man sich durch eine bestimmte Behandlungsweise des Düngers das Ammoniak zunächst als solches erhält, welches dann anderen Umsetzungen ausgesetzt ist, mit denen große Verluste an elementarem N verbunden sein können. In nennenswertem Grade treten letztere erst da auf, wo Salpeterbildung stattgefunden hat, also beim längeren Lagern des Mistes auf der Düngerstätte und im Ackerboden.

2. Sind Ammoniak- und Salpeterstickstoff nebeneinander vorhanden, so können beide Arten der Verluste gleichzeitig eintreten und nach Maßgabe der gegebenen Bedingungen einander überflügeln. Verluste an NH_3 sind bekanntlich am größten beim lockeren und trockenen Dünger; Salpeterverluste werden durch Zufuhr von W. gesteigert. Salpeterverluste, welche durch Stroh und gewisse Stalldüngerarten im Ackerboden herbeigeführt werden können, müssen in nassen, bindigen Bodenarten größer sein, als in durchlüfteten, vorausgesetzt, daß die Bodenbakterien diesen Einfluß der Feuchtigkeit nicht in den Hintergrund treten lassen.

3. Beim längeren Lagern des Düngers geht die Wirkung der salpeterzerstörenden Bakterien zurück, kann aber durch günstigere Bedingungen (Wasserzusatz) wieder gehoben werden.

4. Mit Steigerung der Stallmistgaben wird auch die Salpetergärung gesteigert, so daß z. B. die doppelte Menge Dünger auch die doppelte Menge Salpeter zu zersetzen vermag. Bei Vegetationsverss., die man in der Regel nach dem Gehalt der Dünger an N ansetzt, muß daher hinsichtlich der Salpeterzersetzungserscheinungen auch die Massenwirkung berücksichtigt werden.

5. Die angestellten Vegetationsverss. ergaben, daß durch salpeterzersetzende Bakterien, wenn dieselben durch die Bodenbakterien nicht vernichtet werden, ein Teil des Salpeters dadurch unwirksam wird, daß elementarer N entweicht, ein anderer Teil dadurch, daß Eiweißstickstoff gebildet wird.

6. Mechanische Pflege (Festtreten und Feuchthalten) schränkt die Verluste mehr ein, als unvollkommene Konservierung mit chem. Mitteln (Tiefstalldünger obenan).

7. Alle Konservierungsmittel wirken nur in größeren Mengen.

8. SO_3 konserviert vollständig, wenn sie dauernd saure Rk. hervorruft. Geringe Zusätze zu stark alkal. Mist können die Verluste erhöhen. 0,5—1,0% mehr SO_3, als zur Neutralisation nötig ist, konserviert nicht nur den in rasch wirkender Form vorhandenen N, sondern verwandelt sogar einen großen Teil des Eiweißstickstoffes in NH_3. Bei Stroheinstreu wird, selbst wenn die SO_3 im Stalle zugesetzt wird, mit

Mengen von weniger als 1 $^0/_0$ im allgemeinen eine vollständige Konservierung nicht erzielt. Für die Praxis können freie Schwefels. u. die solche enthaltenden Präparate nicht eher empfohlen werden, bis ihre Unschädlichkeit für den Gesundheitszustand der Tiere durch Verss. bewiesen ist.

9. **Ätzkalk** konserviert, insofern er die auftretenden Gärungen hemmt, u. er gebildetes NH_3 teilweise vor Verflüchtigung dadurch schützt, dafs er dasselbe indirekt in Salpeter u. Eiweifsstickstoff umsetzt. Es ist die Frage, ob letzterer einen höheren Wirkungswert hat, als der der unverdauten Exkremente.

10. $CaCO_3$ und Na_2CO_3 hatten eine recht gute Wirkung. Sie riefen eine starke Salpeterbildung hervor, ohne dafs ein erheblicher Verlust an schnell wirksamem N statthatte. Vielleicht wirkt $CaCO_3$ noch besser als Mergel u. in Verb. mit Torf.

11. Prinzip der Konservierung mufs sein, entweder die Amid- und Ammoniakverbb. als solche zu konservieren, oder bei Anwendung von Konservierungsmitteln, welche Salpeterbildung hervorrufen, die Verhältnisse so zu wählen, dafs die Entw. der salpeterzersetzenden Bakterien dauernd verhindert wird.

12. Da konservierter Dünger nicht immer seiner chemischer Zus. entsprechend wirkt, so mufs sich an einen Konservierungsvers. ein Vegetationsvers. anschliefsen. (J. Landw. **45**. 173—202. 28/5. Halle. Lab. d. landw. Vers.-Stat.) Haefcke.

N. Passerini, *Experimentaluntersuchungen über die Stickstoffmengen, welche durch Wiesenklee in verschiedene Bodenarten eingeführt werden.* Vf. kultiviert Wiesenklee auf die verschiedenen Bodenarten und bestimmt deren Stickstoffgehalt vor und nach der Kultur. Es ergiebt sich, dafs die Wiesenkleekultur einen nützlichen Einflufs nur auf thonig-kalkigen Boden ausübt, während sie in thonigem, kalkarmem oder sandigem, sehr kalkarmem Boden nicht nur keinen Stickstoff für darauffolgenden Getreidebau zurückläfst, sondern vielmehr sogar einen Verlust an Stickstoff veranlafst. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 68—77. Scandicci Chem. Lab. der Agr.-Schule.) Fromm.

Alfred Zucker, *Die Beeinflussung der Pflanzen durch die Kupfervitriolkalkbrühe.* Die in weinbautreibenden Ländern bekanntlich gegen Mehltau u. andere Parasiten erfolgreich angewandte sog. „*Bordeauxbrühe*" wird vorteilhaft folgendermafsen dargestellt: 8 Teile frischgebrannter (fetter) Kalk werden gelöscht und mit W. auf 250 Teile verd. Andererseits werden 15 Teile Kupfervitriol in 200 Teilen W. gel. u. unter Umrühren der Kalkbrühe zugegeben. Das Ganze wird auf einen halben Liter gebracht. Die Bordeauxbrühe enthält $Ca(OH)_2$, welches an der Luft rasch in $CaCO_3$ übergeht. Das Filtrat der frischen Brühe enthält fast kein Cu und verhindert nicht das Keimen der Sporen. Das Filtrat einer älteren Brühe ist dagegen Cu-haltig und wirkt keimungswidrig. Vf. hat gefunden, dafs das Auftreten von Brandstellen, welche beim Bespritzen zarter Blätter junger Pflanzen mit der Brühe leicht entstehen, durch einen Zusatz von Zucker zu der Brühe (300 g Zucker auf 10 l Brühe) fast völlig vermieden wird.

Die Bordeauxbrühe wirkt auch befördernd auf Chlorophyllbildung, Assimilation und Transpiration der Pflanzen. Eine Veränderung der Struktur des Blattgewebes findet nicht statt. Das Kupfer des Blattüberzuges dringt nicht in das Blatt selbst ein. Man hat es hier mit einer „Kontaktwirkung" des unl. Kupferkalkgemisches zu thun, welche Vf. „elektrische Reizerscheinung" nennen möchte. Es ist nämlich erwiesen, dafs völlig etiolierte Pflanzen durch elektrische Ströme wieder grün werden, und dafs gekupferte, etiolierte Pflanzen rascher bei Lichtzutritt ergrünen, als nichtgekupferte. In allen Pflanzen werden nun durch Wasserbewegung in den Kapillarräumen elektrische Ströme hervorgerufen, u. es ist natürlich, dafs durch Auflagerung eines stark positiv elektrischen Körpers einerseits und der in den Pflanzenzellen ent-

haltenen Salzlsgg. andererseits elektromotorische Spannungsdifferenzen hervorgerufen werden, welche die vorhandenen Ströme in der Pflanze erheblich zu verstärken vermögen, was wieder die Lebensthätigkeit der Pflanze, die durch Elektrizität gefördert wird, günstig beeinflussen kann. (Apoth.-Ztg. **42**. 378—79. 2/6.) v. SODEN.

Heinrich, *Kalk und Lupine.* Vf. stellte im Jahre 1895 Verss. an zur Beantwortung folgender Fragen: 1. Wie hoch muß der Kalkgehalt im Boden sein, um eine schädliche Wirkung auf das Wachstum der Lupine sichtbar hervorzubringen? — 2. Wirken außer dem $CaCO_3$ auch noch andere Kalkverbb. schädlich auf das Wachstum der Lupine, und von welchem Prozentgehalt im Boden an? — 3. Verhält sich $MgCO_3$, die häufige Begleiterin von CaO im Mergel und in den Düngemitteln, ähnlich wie CaO? — 4. Ist es möglich, die schädliche Wirkung von CaO für die Lupine durch andere Düngestoffe (Kainit oder Salpeter) zu beseitigen? — Die Verss. wurden in runden Zinktöpfen von 500 qcm Oberfläche ausgeführt, welche in 25 cm starker Schicht 20 kg eines stickstoffarmen, für Lupinen bewährten Sandbodens enthielten. Am 13. Juni wurden in jedes Gefäß 10 Lupinen gesät, von denen nach dem Keimen nur die 5 kräftigsten Pflanzen verblieben. Ernte im September nach dem Abblühen. Die Resultate der Verss. waren folgende: Zu Frage 1: Der Zusatz von CaO wirkte sehr schädlich, und zwar mit den steigenden Mengen zunehmend. Die Farbe der Pflanzen war ungesund hellgrün. Schon ein Gehalt von 0,46% $CaCO_3$ im Boden schädigt die Lupinen erheblich. — Zu Frage 2: Zusatz von 1% Gips zum Boden schädigt die Pflanzen, vermindert die Erträge der Lupine auf die Hälfte. $^1/_2$% Calciumphosphat schädigt die Pflanzen; 1% vernichtet die Vegetation vollständig. — Zu Frage 3: $MgCO_3$ bewirkt, wahrscheinlich infolge ihrer schwach alkal. Rk., völlige Abtötung der Lupinen. — Zu Frage 4: Vf. mengte dem Boden pro Topf 1; 2,5; 5; 10; 20 g Kainit bei. Eine Besserung der Erträge ließ sich in allen Fällen nicht verkennen; jedoch war kein regelmäßiges Anwachsen, den steigenden Kainitmengen entsprechend, zu konstatieren. Die ungesunde Farbe der Blätter zeigte, daß der schädliche Einfluß des CaO nicht völlig gehoben war. Ebenso verhielt sich Salpeter. (D. landw. Presse **1896**. 809 u. 816; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 231—33. April. [Referent BEYTHIEN.]). HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Přiwoznik, *Über die chemische Zusammensetzung des Blättertellurs (Nagyágit).* Da die seitherigen Analysen in verschiedenen Beziehungen nicht befriedigen, nahm Vf. eine neue Unters. vor und fand die unter 1. angegebene Zus. Da das Mineral blätterig krystallinisch u. sogar auch in Krystallen vorkommt, muſs es eine chemische Verb. sein. WÖHLER's Äquivalentverhältnis $Te_{11}Pb_{11}AuS_{18}$ stimmt mit den gefundenen Zahlen weniger gut überein, als die vom Vf. angegebene Formel $Te_{12}Pb_{12}AuS_{16}$, welche die unter 2. angegebene prozentuarische Zus. verlangt. Dieser Äquivalentformel entspricht unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit von Te, P und S die empirische Formel $Te_6Pb_6AuS_8$. Unter der Voraussetzung, daß das Mineral ein Schwefelsalz ist, ergiebt sich die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}4PbS\\2PbTe\\AuTe_2\end{matrix}\right\} + 2TeS_2$. Hierin sind Schwefelblei, Tellurblei und Tellurgold als isomorph oder wenigstens homöomorph, sich gegenseitig vertretend, vorausgesetzt.

	Te	S	Au	P	Summe
1.	29,88	10,73	8,11	51,18	100,00
2.	30,73	10,48	8,06	50,73	100,00.

(Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 265—67. 18/5. Wien.) HAZARD.

J. H. Pratt u. **H. W. Foote**, *Wellsit, ein neues Mineral.* Dieses neue Mineral wurde in der Buck Creek-(Cullakanee)Korundmine in Clay County, Nordkarolina, gefunden, und zwar ist der dortige Korund mit Albit und Hornblende vergesellschaftet in einem Gang, der in einem Peridotit (Dunit) nahe dessen Kontakt mit Gneifs aufsetzt. Der Wellsit bildet isolierte, mit Chabasitrhomboedern sowohl im Feldspat, wie — wenn auch seltener — in der Hornblende u. dem Korund sitzende Krystalle, die dem monoklinen System angehören und ähnlich denen des Harmotom und Phillipsit verzwillingt sind, also im allgemeinen durch Pyramiden abgestutzte Prismen darstellen, 0,768 : 1 : 1,245, ac = 58° 27′. Spröde, farblos bis weifs, nicht deutlich spaltbar, glasglänzend, schwach positiv doppelbrechend haben die Krystalle Härte 4—4,5 und D. 2,278—2,366. Vor dem Lötrohr schm. das Mineral zu einem weifsen Korn, giebt im Kolben W. ab, nimmt letzteres an der Luft nahezu wieder auf. Geglühtes Pulver ersetzt das verlorene W. nicht.

Das erste Drittel des vorhandenen W. wird zwischen 100—200° abgegeben, das zweite entweicht zwischen 200—300°, der Rest erst bei intensiver Erhitzung. Die unten als Mittel aus zwei Analysen angegebene chemische Zus. führt auf die Formel $R^{II}Al_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$, das Verhalten des W. berechtigt aber zu der Annahme, dafs $2H_2O$ zur Konstitution gehören, wonach die Formel lautet $H_4R^{II}Al_2Si_3O_{12} + H_2O$. Ordnet man die einzelnen Mineralien nach ihrem Kieselsäure- und Wassergehalt, so reiht sich der Wellsit sehr gut in die Phillipsitgruppe ein, es ist nämlich:

Wellsit,	$RAl_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$.
Phillipsit,	$RAl_2Si_4O_{12}\cdot 4^1/_2H_2O$.
Harmotom,	$RAl_2Si_5O_{14}\cdot 5H_2O$.
Stilbit,	$RAl_2Si_6O_{16}\cdot 6H_2O$.

SiO_2	Al_2O_3	BaO	SrO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
43,86	24,96	5,07	1,15	5,80	0,62	3,40	1,80	13,35	100,01.

(Am. J. Science, Silliman [4.] **3.** 443—48. Sheffield. Scientific School.) Hazard.

F. Pisani, *Calcit von Joplin (Missouri).* Das Vorkommnis bietet sehr durchsichtige, goldgelbe Krystalle von bis zu 5 oder 6 kg Schwere, an denen das gewöhnliche Skalenoeder vorherrscht, und deren Inneres oft einen violetten Farbton aufweist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20.** 111—12.) Hazard.

A. Lacroix, *Brushit und Metabrushit.* Da sich selten wohl ausgebildete auf die beiden Mineralien zu beziehende Krystalle finden, ist es von vorn herein fraglich, ob dieselben von einander getrennt werden können. In Paris ausgegrabene, seit 267 Jahren in Bleisärge hermetisch eingeschlossene Leichen, und zwar namentlich deren Hirnschalen, erwiesen sich von krystallinischen, rosettenartigen Blättchen, resp. Sphärolithen bedeckt, die aus wasserhaltigem Bicalciumphosphat bestanden. Wegen der Vermengung mit organischer Materie ist die Wasserbestimmung zweifellos zu hoch ausgefallen, gab aber immer noch ein wesentlich niedrigeres Resultat, als es beim Brushit zu erwarten gewesen wäre. Auch D. 2,31 weist auf Metabrushit hin. Seine optischen Unterss. führten den Vf. darauf, dafs die Pariser Krystalle u. die von Solutré u. den Antillen sich optisch gleichmäfsig verhalten u. bis auf minimale Abweichungen in der Entfernung der optischen Axen identisch sind mit denjenigen des Pharmakoliths. Das würde auf die Formel $2CaO\cdot H_2O\cdot P_2O_5 + 4H_2O$, somit auf den Brushit hindeuten. Andererseits aber sprechen sowohl die Wasserbestimmungen an dem Pariser Material u. dessen D., sowie die D. des Antillenvorkommnisses eher für die Formel des Metabrushits $2CaO\cdot H_2O\cdot P_2O_5 + 3{,}5H_2O$. Vielleicht liegen Mischungen beider optisch fast identischen Hydrate vor. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20.** 112—18.) Hazard.

A. Lacroix, *Zinnober von Réalmont (Tarn).* Der Zinnober sitzt, innig vermengt mit in Limonit verwandelten Pyritkrystallen, in winzigen, paläozoische glimmerreiche Schiefer durchsetzenden Quarztrümchen u. bildet schöne krystalline MM., aus denen man durchsichtige Spaltblättchen erhalten kann. Krystallisierter Zinnober findet sich sonst nirgends in Frankreich. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 118—19.) Hazard.

A. Lacroix, *Krystallisierter Kaolin von St. Mary-le-Plain.* In Gängen von Antimonglanz bilden mit bloſsem Auge wahrnehmbare Kaolinkrystalle die Ausfüllungsmasse. Durch Schlämmen isoliert, tritt das Mineral in Gestalt sechsseitiger, glimmerähnlich gruppierter Blättchen mit (001), (110), (010) auf, welche sich optisch vollkommen normal dem Kaolin verhalten. Die Analyse führte auf die theoretische Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, worin auf H_2O 14,01% kommen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 119—20.) Hazard.

A. Lacroix, *Ouwarowit von der Insel Skyros.* Virlet d'Aoust fand auf Skyros, einer zu den Sporaden gehörigen Insel, in Serpentin eine Chromitstufe. Die groſsen Chromitkörner sind von gelblichen Serpentinäderchen durchwachsen, in denen kleine Körnchen oder Rhombendodekaederchen eines schön grünen, durchsichtigen, alle Eigentümlichkeiten des Ouwarowits aufweisenden Smaragdes liegen. Das Vorkommnis entspricht dem von Bissersk im Ural, nur daſs der Ouwarowit an letzterem Orte Geoden auskleidet, während er dort in der M. selbst aufsetzt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 120—21.) Hazard.

F. Gonnard, *Calcitkrystalle aus dem Tunnel von Collonges (Rhône).* Die Krystalle sind hauptsächlich von einem Prisma und einem spitzen Rhomboëder begrenzt, dessen Kanten teilweise durch das Grundrhomboëder abgestumpft werden. Für das Gegenrhomboëder wurde (334) ermittelt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 121—22.) Hazard.

G. Friedel, *Calciumchloraluminat.* Vf. erhielt diese Verb. durch Erhitzen eines Gemenges von 10 g krystallisiertem Chloraluminium ($12H_2O$) und 6 g Ätzkali auf 400—500° in einem Platinrohr mit Stahlmantel in Gestalt häufig unregelmäſsiger, sechsseitiger, weicher, an Talk erinnernder, bis mehrere Millimeter dicker Lamellen. I. ist die gefundene, II. die berechnete Zus., entsprechend der Formel $Al_2O_3.3CaO.6H_2O + 4H_2O$. Im Exsikkator unveränderlich, verliert die Substanz durch 24—36-stünd. Erhitzen auf 105° 12,38% ihres Gewichtes, welch' letzteres alsdann selbst bei 180° konstant bleibt. An der Luft wird das verlorene W. wieder aufgenommen. Bei Rotglut entweichen 19% des ursprünglichen Gewichtes ziemlich rasch. Bei Hellrotglut steigert sich der Gewichtsverlust beständig, aber langsam. Das nach dem Glühen in Salpeters. ll. Salz hat D^{14}. 1,892. Die vom Vf. über diesen in krystallographischer Hinsicht recht eigenartigen Körper ausgeführten Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen: Obwohl die regelmäſsigen Krystallumrisse, resp. deren Spaltrisse Winkel von 120° bilden, gehört die M. doch nach ihrem optischen Verhalten nicht zum hexagonalen System. Jeder Krystall zerfällt in eine gröſsere Zahl von parallelepipedischen Feldern. Bei ziemlich starker negativer Doppelbrechung findet im parallelen Licht gleichsinnig mit den äuſseren Seiten des Hexagons Auslöschung statt, so daſs auf das rhombische System geschlossen werden müſste. Es zeigt sich aber, daſs die Lamellen nicht eben sind, sondern deren Felder winkelig aneinander stoſsen, u. auf Grund der Unters. im konvergenten Licht dem monoklinen System zugerechnet werden müssen. Durch Erwärmen auf 36° wird die bis dahin aus einem Aggregat doppelbrechender Täfelchen bestehende Lamelle isotrop und verhält sich dementsprechend im konvergenten Licht. Demnach waren die Krystalle bei der Temperatur, in der sie sich bildeten, hexagonal — vielmehr rhomboëdrisch —, sind aber bei der Abkühlung monoklin geworden. (Zu ähnlichen Resultaten ist Klein bei der

Untersuchung des Leucits und Analcims gekommen. Der Ref.) Da die Umwandlung sich ohne jede Änderung der D. vollzieht, sieht Vf. in dem geschilderten Verhalten eine Bestätigung der MALLARD'schen Theorie der Beweglichkeit der Moleküle um ihren zentralen Schwerpunkt.

	CaO	Al_2O_3	Cl	H_2O a. d. Diff.	H_2O (hygrosk.)	Summe	O entspr. Cl
I.	39,71	18,80	12,44	31,85	(12,38)	102,80	2,80
II.	39,93	18,18	12,65	32,09	(12,84)	102,85	2,85.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 122—36.) HAZARD.

F. Navarro, *Quirogit.* Das Mineral besitzt auf frischen Bruchflächen Metallglanz, wird aber an der Luft bleigrau. D^{18}. 7,22, Härte 3. Tetragonal. a : c = 1 : 1,286, (111), (100), (001), (112?), (706?). Die Zus. führt auf die Formel $(SPb)^{30}(S_3Sb_2)^4$, $(S_2Fe)^{11}$. Da das Schwefeleisen mechanisch beigemengt ist, lautet die eigentliche Formel $(SPb)^{23}(S_3Sb_2)^3$. Vorkommen: San Andres und benachbarte Gruben in der Sierra Almagrera, Provinz Palmeria (Spanien).

Pb	Sb	Fe	S
63,89	9,69	6,30	17,51.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **20**. 163—64.) HAZARD.

C. Klein, *Über Leucit und Analcim und ihre gegenseitigen Beziehungen.* Vf. giebt zunächst ein genaues Litteraturverzeichnis und eine historische Übersicht der in bezug auf die eigentümlichen optischen Verhältnisse des Leucits und Analcims angestellten Beobachtungen und fügt daran die Schilderung seiner eigenen Unterss., deren Resultate in folgenden Worten zusammengefafst werden: „Ändert der Leucit bei 560° sein Molekulargefüge, so läfst sich der neue Zustand vorwaltend als eine Differenzierung nach den drei a-Axen des Systems, untergeordnet nach den Flächen der vorherrschenden Gestalt u. mit Rücksicht auf deren Symmetrie auffassen.“ Der Analcim ist in optischer Hinsicht viel weniger einheitlich gestaltet, indem Teile, welche dieselbe optische Bedeutung haben sollten, sich vielfach verschieden verhalten, bei 202 sind für den Analcim die Änderungen wesentlich an die Flächen, beim Leucit an die a-Axen geknüpft. Auch im Charakter der Doppelbrechung sind beide Mineralien verschieden. Ohne Zweifel ist der Leucit stets bei hoher Temperatur entstanden und änderte beim Sinken derselben sein Molekulargefüge. Der Analcim ändert sein optisches Verhalten beim Erwärmen ebenfalls durchaus, indem doppelt brechende Stellen stärker brechen u. isotrope doppelt brechend werden. Bezeichnend ist hier, dafs, falls das Erhitzen in Wasserdampf (200—250°) vorgenommen wird, in günstigen Fällen die Doppelbrechung auch vollständig verschwindet, um erst beim Abkühlen wieder zu erscheinen. Danach dürfte bei ihm, abgesehen von Temperatur- und Druckänderungen, der Wasserverlust die Abnormitäten erzeugt haben. Wieder aufgenommenes W. scheint dann im allgemeinen nicht mehr die nämliche Rolle zu spielen, die dem ehemals vorhandenen zukam. (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 164 bis 228. 18/3.) HAZARD.

H. Thoms u. **G. Boelling**, *Analyse eines deutsch-südwestafrikanischen Minerals.* Dasselbe heifst *Klipzweet* oder *Boomeester* und findet sich als Ausblühung auf der Unterseite überhängender Klippen, namentlich im Namalande, und zwar im Kharasgebirge u. am Orangeflufs. Es findet Verwendung gegen Schlangenbifs, bei Blähungen und Sodbrennen. Bei der Analyse wurden erhalten:

K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	N_2O_5	Cl	H_2O	SiO_2	SO_3
10,39	27,86	1,10	0,46	38,56	10,34	2,74	7,12	2,88 %

Das untersuchte Mineral Klipzweet scheint also ein Gemenge von $NaNO_3$, NaCl, K_2SO_4, KCl mit Sand, Calciumsilikat und Spuren von Fe_2O_3 zu sein. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 168—170. 4/6. [6/5.*]. Berlin. D. Pharm. Ges.) Proskauer.

A. F. Stahl, *Gold und Platin in Nikolaje-Pawdinsk (Ural)*. Der Bergwerksdistrikt von Nikolaje-Pawdinsk liegt im Gouvernement Perm, im Osten des Uralgebirges, u. umfaſst ein Areal von ca. 350000 ha. Die Gold- u. Platinseifen befanden sich in tertiären u. posttertiären Sedimenten, welche zugleich mit älteren Sedimenten das vulkanische Gestein überlagern, welches die Hauptmasse des Gebirges bildet. Das Seifengold befindet sich in einer von Lehm durchsetzten Geröll- u. Sandschicht, 2—3 m unter der Erdoberfläche, meist in den Fluſs- u. Bachbetten. Der Bezirk scheint zum groſsen Teil sehr reich an Goldseifen zu sein. Vf. schätzt die von den Lagern eingenommene Gesamtfläche auf 200—300 ha, was bei einem Durchschnittsgehalt von 1,55 g Gold pro 1 Tone Geröll oder ca. 3,75 g in 1 cbm ca. 15000—20000 kg Gold repräsentieren würde.

Im Muttergestein findet sich Gold nur an einer Stelle südlich von der Eisenhütte Suchogorsky, wo ein starker, Gold u. Schwefelkies führender Quarzgang mit einem Goldgehalt von 30 g pro Tonne Quarz im Gestein bricht. Platin wird in Nordwesten auf Kytlym und im Süden des Bezirkes an der Kamenka u. Kamenuschka gewaschen. An ersterem Fundorte scheinen Olivingesteine u. Chromeisenerze das Muttergestein zu sein. Das Platin kommt hier in bis zu 1 mm groſsen Körnern vor, die gewöhnlich von Eisenoxyd angehaucht sind, auch finden sich manchmal gröſsere Knollen eines körnigen Aggregates von Platin u. Chromeisenerz.

Vf. schätzte im Jahre 1896 das noch unabgebaute Platinlager im Norden auf 20000 cbm; mit einem Durchschnittsgehalte von 7,5 g Pt auf 1 cbm. Das gegenwärtig betriebene System des Gold- u. Platinabbaues, welches Vf. beschreibt, ist auſserordentlich unrationell u. als Raubbau zu bezeichnen. Es geht dabei zweifellos sehr viel Edelmetall verloren. — Auſser Gold u. Platin sind im Bezirke reiche Magnet- u. Brauneisenerze vorhanden, die jetzt brach liegen, bei dem hervorragenden Waldbestand des ganzen Gebietes aber in höchstem Grade abbauwürdig sind. Auch Kupfer- u. Zinkerze sind vorhanden. (Chem.-Ztg. **21**. 394—95. 19/5.) Meyer.

W. A. Caldecott, *Über die Zersetzung von Schwefelkies*. Die Gold und Pyrit führenden Erze vom Witwatersrandt werden in Pochwerken bei Ggw. von W. zu einem ganz feinen Pulver zerkleinert; aus diesem Material bestehen die Schlämme (slimes), welche durch das W. weggetragen und erst in groſsen Teichen abgesetzt werden. Die Schlämme sind, wenn sie das Pochwerk eben verlassen haben, frei von Ferrosulfid. Sie enthalten aber einige Tage später, nachdem sie sich abgesetzt haben, viel Ferrosulfid. In den Teichen bilden die Schlämme eine thonige, für W. und Luft fast undurchlässige M., in welcher die Oxydation des Ferrosulfids zu Ferrosulfat äuſserst langsam erfolgt. Ferrosulfid entsteht, wenn man Schwefelkies in einem eisernen Mörser fein zerkleinert. Ferrosulfid und nicht Ferrosulfat scheint also, entgegen der herrschenden Ansicht, das erste Prod. der Zers. von Schwefelkies zu sein. Schlämme, die bis 0,89% Ferrosulfid enthalten, sind vollständig neutral; wahrscheinlich findet unter gewisen Umständen eine Dissociation des FeS_2 in FeS u. Schwefel statt. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. N. 179. 100. (29/4.*].) Bodländer.

Hans Benner, *Beiträge zur Geologie und Agronomie des Schwabachthales bei Erlangen*. Vf. unterwarf fünf typische Bodenproben aus dem Bereich des Schwabachthales bei Erlangen der Unters., daneben wurden noch zwecks Vergleichs verschiedene andere Böden einigen speziellen Prüfungen unterzogen. Die Unterss. erstreckten sich auf mechanische Unters. (Schlämmanalyse), mkr. Unters., chemische Unters., physikalische Unters. — Für die Bestimmung der Stickstoffabsorption kam

eine Lsg. mit 5,338 lufttrockenem NH_4Cl im Liter zur Verwendung, für die Kaliabsorptionsbestimmung eine Chlorkaliumlsg., welche 4,701 K_2O im Liter enthielt, für die Bestimmung der Phosphorsäureabsorption eine Lsg., welche 35,7 krystallisiertes Natriumphosphat, entsprechend 7,072 P_2O_5, im Liter enthielt. Die gesamten Untersuchungsresultate werden in drei Tabellen übersichtlich mitgeteilt. (J. Landw. **45**. 159—71. 28/5. Auszug aus d. Inaug.-Dissert. Erlangen.) HAEFCKE.

E. Cohen, *Das Meteoreisen von Forsith Co., Georgia, Vereinigte Staaten.* Der ursprünglich 22,5 kg schwere Block wurde beim Pflügen gefunden und zeichnet sich dadurch aus, dafs von ihm $^1/_7$ aus dichtem u. $^6/_7$ aus körnigem Nickeleisen bestehen. Das erstere wird auch von konz. Salpeters. nur langsam angegriffen, während das letztere in verd. S. ll. ist. Accessorische Bestandteile sind im ganzen spärlich vorhanden, es sind zu nennen: Troilit, Graphit, Phosphornickeleisen (sehr wenig), sowie Spindeln von 2,5 mm Länge und 0,25 mm Dicke, über deren Natur sich nichts sagen läfst. Alle Einschlüsse stecken namentlich im dichten Teil des Meteoriten. Der Chlorürgehalt verursacht leichtes und intensives Rosten. Für die körnige Varietät fand SJÖSTRÖM die Zus. I., für die dichte II., daraus folgt für I. die mineralische Zus. III. und für II. diejenige unter IV. Bei der körnigen Modifikation ergab sich $D^{14,2}$. 7,3357, bei der dichten $D^{14,8}$. 7,4954. Die erstere niedrige Zahl ist eine Folge der Porosität, berücksichtigt man die accessorischen Gemengteile, so lauten die entsprechenden Zahlen 7,3872 und 7,5066. Nach der Meinung des Vf.'s ist das Chlor in den Meteoriten als Eisenchlorür vorhanden und als solches zwischen intramolekularen Räumen des Nickeleisens ziemlich gleichmäfsig verteilt, um in Form grüner Tröpfchen allmählich auf Schnittflächen zu Tage zu treten. Im ganzen ist der vorliegende Meteorit ein Ataxit, der zum Teil aus dichtem, zum Teil aus körnigem Kamazit besteht, in welchen beiden Varietäten wahrscheinlich Folgen rascher, bezw. langsamer Abkühlung zu erblicken sind.

	Fe	Ni	Co	Cu	C	S	P	Cl	Summe
I.	94,18	5,56	0,60	0,02	0,04	0,05	0,19	0,17	100,81
II.	94,03	5,55	0,53	0,02	0,02	0,03	0,23	Sp.	100,41

	Nickeleisen (Kamazit)	Phosphornickeleisen	Troilit	Lawrencit
III.	98,33	1,23	0,14	0,30
IV.	98,42	1,49	0,08	0,01

(Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 260—70. Greifswald.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Ellenberger, *Über Wertbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten.* Der zur Extraktion von Alkaloiden durch VAN LEDDEN-HULSEBOSCH (Apoth.-Ztg. 8. 82; C. **93**. I. 664) eingeführte, *Perforator* genannte Apparat eignet sich nach **C. Schwickerath** (vergl. Pharm. Ztg. **39**. 161; C. **94**. I. 700) mit der BOSMANN'schen Abänderung (vgl. BAAS, Pharm. Ztg. **38**. 426; C. **93**. II. 554) gut zur Alkaloidbestimmung in Drogen, Fluidextrakten etc. Diese Abänderung besteht in einem kleinen Trichter *D* (Fig. 8), in welchen die aus dem Kühler herabfallenden Tropfen der Extraktionsflüssigkeit hineintropfen, um von da durch *A*, *B*, *C* wieder in das Kochgefäfs zurückgeführt zu werden. — In der Abhandlung werden gleichzeitig die von SCHWICKERATH in der New-Yorker Pharm. Rdsch. veröffentlichten Bestimmungsmethoden von Drogen, festen u. flüssigen Extrakten mitgeteilt (vgl. auch SCHWICKERATH, Pharm. Rdsch. **12**. 136; C. **94**. II. 302). (Pharm. Post **30**. 159—61. 28/3.) v. SODEN.

Giulio Morpurgo, *Ein neuer Perforator.* Der für Alkaloidbestimmungen empfohlene App. (Fig. 9) besteht aus einer 20 cm langen und 5 cm weiten Röhre *a*, welche am unteren Ende mit einer 10 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre *b* versehen ist. *a* ist durch Glasrohr *c* mit einem Rückflußkühler verbunden. Im Inneren von *a* befindet sich die 10 cm lange Eprouvette *d* von 1,5 cm Durchmesser, welche durch einen Draht in *a* festgehalten wird. In *d* steht lose das trichterförmig erweiterte Rohr *e*. Der App. ist durch *b* mit dem Extraktionskolben verbunden. Vor der Perforation bringt man die zu perforierende Fl. in *d*, schließt den App. und füllt durch den Rückflußkühler und durch *c* die zur Perforation genügende Menge Fl. (Äther, PAe. etc.) ein. (Pharm. Post **30**. 243. 16/5. Triest.) v. SODEN.

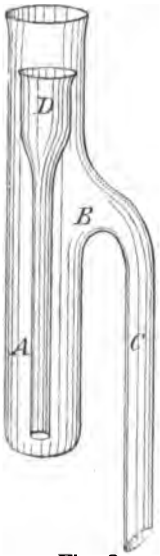


Fig. 8.

↑

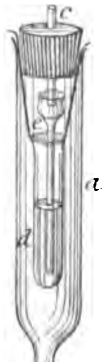


Fig. 9.

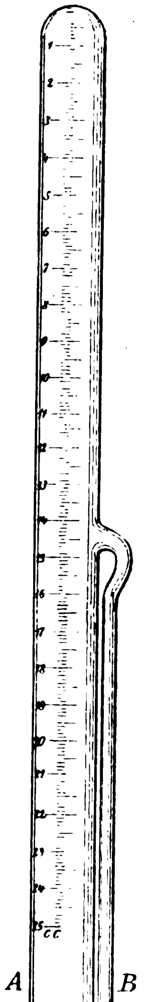


Fig. 10.

C. E. della Torre, *Über ein neues klinisches Ureometer.* Die im Gebrauch befindlichen Ureometer sind für den klinischen Gebrauch entweder zu kompliziert oder gestatten wegen der kurzen Zeit ihrer Funktion nicht die volle Einw. des Alkalihypobromits. Diesen Übelständen soll das in nebenstehender Fig. 10 abgebildete Ureometer, welches von Prof. BUFFALINI konstruiert ist, abhelfen. Man bedient sich dieses Instrumentes folgendermaßen. In die (32 cm lange) Röhre *A* wird trockenes Quecksilber bis zum Teilstrich 17 gefüllt, dann werden alle Luftblasen aus dem Gefäß entfernt. Mittels einer beigegebenen Pipette von 1 ccm, wird in das kleine Rohr *B* 1 ccm des zu unters. Harnes gefüllt. Darauf bringt man auf dieselbe Weise 8 ccm der Hypobromitlösung (1000 ccm NaOH von 16° Bé. und 20 ccm Brom) in das Rohr *A* u. füllt beide Rohre mit W. voll. Nun schließt man beide Rohre mit dem Daumen, dreht den App. um, senkt ihn in Quecksilber, fixiert ihn mit einer Klammer und läßt das Gas sich entwickeln. Nach 6—8 Stunden ist die Rk. zu Ende, man schließt nunmehr wieder die Rohre mit dem Daumen, senkt den App. in W., liest in gewohnter W. ab und berechnet nach der Formel:

$$U = \frac{v^1(H-f)}{(1 + 0{,}003665\,t)\,760 \times 354{,}3},$$

in welcher U den Harnstoff, v^1 das Vol. des Stickstoffes, H den Barometerdruck, f die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur der Umgebung bedeutet. Eine dem App. beigegebene Tabelle erleichtert diese Berechnung. Mit dem neuen Ureometer fallen die Zahlen für Harnstoff höher aus

als mit dem Ureometer von ESBACH. Vf. überzeugt sich durch besondere Verss., daß diese Unterschiede hauptsächlich durch die Dauer der Einw. bedingt sind. Das Instrument ist von ZAMBELLI in Turin zu beziehen. (Annali Chim. Farm. 25. 196—201. Florenz. Lab. f. nat. med. des Prof. BUFFALINI.) FROMM.

Ed. Donath u. W. Ehrenhofer, *Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.* Für die Betriebskontrolle konstruierten Vff. nach dem Prinzip des WIBORGH'schen App. den in Fig. 11 abgebildeten. Der Hals des Kolbens

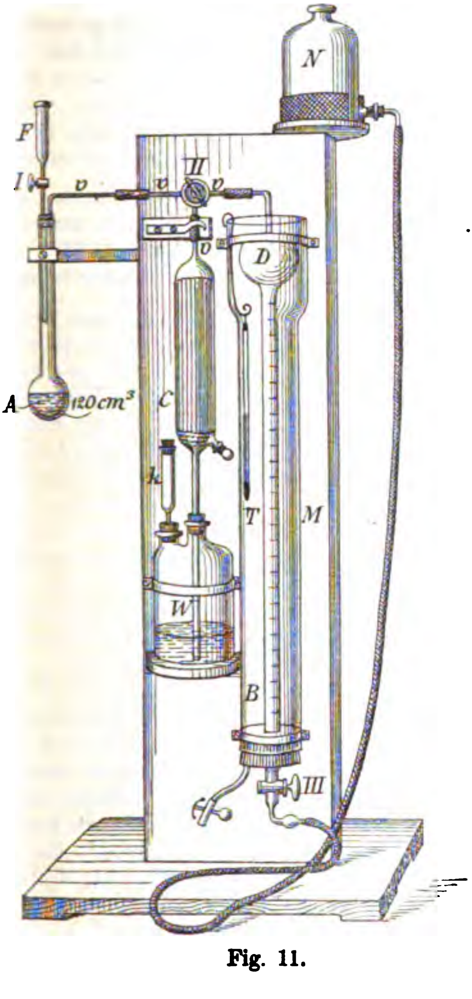


Fig. 11.

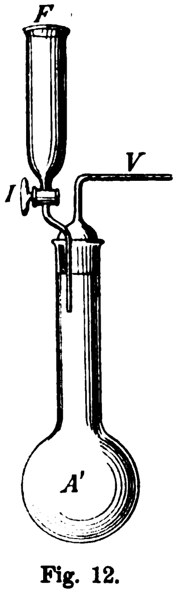


Fig. 12.

A (120 ccm Inhalt) ist 15 cm lang, 2,2 ccm weit; *II* ist ein Dreiweghahn. Die Kugel des Meßrohres *D* faßt 100 ccm, das in $^1/_{10}$ ccm geteilte Rohr 70 ccm. Das Thermometer *T* im Kühlmantel ist in 0,2° geteilt. Fig. 12 zeigt eine aus der Abbildung verständliche Modifikation des Kolbens *A*. — Ausführung der Probe: Einwage 4 g für Substanz mit $<$0,3% C; 2 g für 0,3—1% C; 1 g für 1—2% C; 0,5 g für 2—3% C; 0,3—0,2 g für $>$3,5% C. Auf je 0,5 g Eisen werden etwa 5 ccm gesättigte $CuSO_4$-

Lsg. gegeben und unter fleißigem Umrühren und zeitweiligem Einwerfen eines säurefreien Kupfersulfatkrystalles C abgeschieden. Durch Heben der Niveauflasche *N* wird das Meßrohr gefüllt, dann bei entsprechender Stellung von *II* durch Senken von *N* das Absorptionsgefäß *C* bis zur Marke am oberen Stiel mit KOH-Lsg. gefüllt. Durch Stellung von *II* und Senken von *N* das Meßrohr bis zum Hahn gefüllt und abgesperrt. Auf je 0,001 g C wird 0,2 g feste CrO_3 nach *A* gebracht und aus *F* ein Gemisch von 100 Teilen konz. H_2SO_4 u. 20 W. bis nahe zum Kolbenhalse einfließen gelassen. Weiter wird ganz nach WIBORGH's Angaben verfahren. Nach Austreiben aller CO_2 aus *A*, erkenntlich am konstanten Niveau im Meßrohr, wird *A* durch k. W. gekühlt, dann W. durch *F* auf die S. geschichtet, bis es unter Vermeidung von Luftblasen bis *II* reicht. Die Absorption der CO_2 wird hierauf wie im ORSAT-App. ausgeführt; 2—3 Absorptionen genügen zur völligen Entfernung von CO_2 aus dem Meßrohr. Der App. wird geliefert von F. HUGERSHOFF, Leipzig, für 30 Gulden. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 284—86. 22/5. Lab. f. chem. Technologie techn. Hochsch. Brünn.)

SCHMITZ-DUMONT.

Walter Noel Hartley und **Hugh Ramage**, *Über die spektrographische Untersuchung einiger technischer Metallproben, chemischer Präparate und von Mineralien aus den Staßfurter Kalilagern.* (J. Chem. Soc. London **71**. 547—50. — C. **97**. I. 665.)

BODLÄNDER.

Otto Pfeiffer, *Bestimmung des Sauerstoffes im Leuchtgase.* Die geringen Mengen von O im Leuchtgase dürfen nicht so nebensächlich behandelt werden, da jedes gefundene O-Volum besagt, daß ein fünffaches Vol. atm. Luft in das Gas gelangt ist. Die volumetrische Bestimmung ist eine unzulängliche, ebenso führten Verss., eine titrimetrische Methode ausfindig zu machen, fehl. Indigoweiß erwies sich für letzteren Fall als zu träge, da es im günstigsten Falle bis zu 75% des vorhandenen O durch 10 Min. langes Schütteln zu absorbieren im stande war. Denselben Mißerfolg hatte MnO u. farblose Cu_2Cl_2-Lsg. Energischer wirkt Pyrogallol. 100 ccm Gas werden in der BUNTE'schen Bürette, nachdem aus dem unteren Hahn das W. mittels der Saugflasche so weit entfernt war, daß nur noch die Kapillare gefüllt bleibt, u. nachdem an Stelle des W. 5 ccm klare Kalilauge in der Bürette aufgestiegen war, mit 0,2 g Pyrogallol gel. in 2—3 ccm sauerstofffreiem W. zusammengebracht u. umgeschwenkt. Bei Ggw. von 1% Luft im Gase tritt braungelbe Färbung ein; $^1/_4$% Luft und noch weniger liefern nach 5 Min. langem Schütteln eine sehr deutliche Färbung.

Für die quantitative Bestimmung auf *kolorimetrischem Wege* ergaben die Verss., daß die Absorption des O nach 5 Min. unter den nachfolgenden Verhältnissen erfolgt. Die eingetretene Galloflavinfärbung dunkelt anfangs einige Zeit nach, um dann allmählich zu verblassen. Die gewöhnlichen Temperaturschwankungen sind von keinem bemerkbaren Einfluß auf die Stärke der Farbbildung, jedoch variiert dieselbe mit der Menge der auf einander wirkenden Reagenzien. H_2S beeinflußt die Farbenreaktion zu Gunsten einer burgunderroten Nuance. 100 ccm Gas werden in der vom W. wie oben befreiten Bürette mit 5 ccm Kalilauge (1 : 2) zusammengebracht; die Höhe der Fl. wird markiert. Sodann giebt man oben in den Trichter, der vorerst nur in der Kapillare W. enthält, 2 ccm einer 10%ig. Pyrogallollsg. oder 0,2 g festes Pyrogallol, mit 2 ccm W. übergossen; durch 5 Min. langes Schütteln wird die O-Absorption bewirkt. Hierauf läßt man zum Inhalt von unten so viel O-freies W. treten, daß eine bestimmte Marke erreicht wird. Die nach 2 Min. langem Schütteln eingetretene Färbung vergleicht man mit einer solchen in einem weiten Reagensglase, die man daselbst durch Caramellsg. von bestimmter Stärke erzeugt hat, indem man die Nuance durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalte gleich macht. Die angewandte Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der empirisch festgestellt wird. Die Caramellsg. wird aus 30 g Rohrzucker

im Liter W. u. $^1/_4$-stündiges Kochen mit 30 ccm Schwefels. (1 : 3) bereitet; der Lsg. setzt man 85 ccm Natronlauge (D. 1,30) hinzu. Das Titer dieser Fl. wird durch künstliche Luftgemische mit Pyrogallol eingestellt. Die Darst. luftfreien W. läfst sich bewirken durch $1^1/_2$ Min. langes Aufkochen im Reagierzylinder, durch gelben Phosphor oder Berührung des W. mit Zink. (J. f. Gasbel. **40**. 354—56. 29/5. Magdeburg. Lab. städt. Gasanst.) PROSKAUER.

Ferd. Fischer, *Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.* Das durch eine Experimentiergasuhr gemessene Gas verbrennt bei *g* (Fig. 13) aus einem kleinen Bunsenbrenner in *A*. *A* ist durch Asbestring *n* auf den Kühler aufgedichtet. Der bei der Verbrennung gebildete Wasserdampf kondensiert sich mit dem entstandenen SO_2 u. SO_3 in dem Kühler und fliefst durch das angeschmolzene Röhrchen

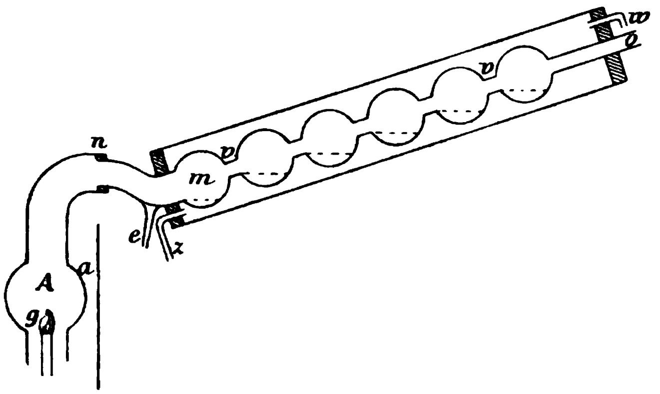


Fig. 13.

in eine Flasche, welche durch Asbestplatte *a* vor strahlender Wärme aus *A* geschützt wird. Der Gasstrom ist bei Verbrennung von 25—30 l stündlich so zu regulieren, dafs er bei 0 noch 4—6% O enthält. Das Kondensat wird mit H_2O_2 oxydiert und mit $^1/_{10}$-Normalalkali titriert. Mit dieser Vorrichtung läfst sich auch S in Erdöl etc. bestimmen. (Z. angew. Ch. **1897**. 302—3. 15/5.) SCHMITZ-DUMONT.

N. Oteha, *Schwefelbestimmung in Koks.* S tritt im Koks auf als Metallschwefel in der Form von Sulfür, als organische S. und als Erdalkalisulfat. Die Menge des Sulfatschwefels ist gegenüber den beiden anderen Formen so gering, dafs seine analytische Bestimmung auf das Gesamtresultat keinen merklichen Einflufs hat, wenigstens bei technischen Analysen. Da der organische S durch Kochen mit HCl oder H_2SO_4 in Ggw. von H-Naszenz als H_2S frei gemacht werden kann, so ist unter Nichtberücksichtigung des Sulfatschwefels eine schnelle Ermittelung des S folgendermafsen zu erreichen: 0,1 g des aufs feinste gepulverten Koks werden mit einigen Stückchen reinsten Zn oder Al in den mit kochendem W. beschickten Entwicklungskolben des WIBORGH'schen App. gegeben. Ist aller O durch Kochen aus dem App. entfernt, so werden durch den Glockentrichter 50 ccm h. verd. H_2SO_4 (1 : 3) zugegeben und die Probe 15—20 Min. in langsamem Sd. erhalten. Der aus Sulfür u. organischem S entwickelte H_2S wird in Cd-Acetatlsg. zur kolorimetrischen Bestimmung aufgefangen. Will man H_2S durch Oxydation bestimmen, so verwendet man 5 g Substanz und dementsprechend mehr S. u. Zn, bezw. Al. Die so gewonnenen Resultate stimmten mit Vergleichsanalysen selbst bei der geringen Einwage von 0,1 g auf 0,15% überein. (Z. Angew. Ch. **1897**. 330—31. 1/6.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Noaillon, *Zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Blenden.* 1,25 g der fein gepulverten Substanz werden mit 10 ccm 30%ig. $NaClO_3$-Lsg. und 10 ccm HNO_3, D. 1,40, übergossen und durch W. gekühlt. Ohne Abscheidung von S verläuft die Oxydation binnen $^1/_2$ Stunde vollständig. Überschüssige HCl wird zugefügt und auf dem Sandbad zur Trockne verdampft. Entweichen der nach:

$$2FeS_2 + 15O = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$$

gebildeten freien SO_2 wird hierbei durch das zugesetzte Na-Salz verhindert. Man dampft nochmals mit wenig HCl ein, nimmt mit wenig HCl und h. W. auf, setzt NH_3 in geringem Überschufs zu, füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf, filtriert nach gutem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter, pipettiert 200 ccm ab, kocht aus diesen NH_3 weg und fällt mit $BaCl_2$. Die Vernachlässigung des Volums von $Fe(OH)_3$ ist ohne Einflufs auf das Resultat. Für reine Zn-Blende wäre Zusatz von $NaClO_3$ überflüssig; die Blenden des Handels enthalten indes stets fremde Sulfide, weshalb $NaClO_3$ zuzusetzen ist. (Z. Angew. Ch. **1897**. 351—52. 1/6.) Schmitz-D.

J. H. Kastle und **W. A. Beatty**, *Ein einfacher Nachweis von Halogenen in organischen Haloiden.* Statt mit Kalk, Natronkalk oder ähnlichen Stoffen zu erhitzen, von denen man grofse, schwer chlorfrei zu erhaltende Mengen anwenden mufs, verwendet man besser etwa 0,5 g eines Gemisches von Kupfernitrat und Silbernitrat. Dies Gemisch wird mit etwa 0,1 g der Substanz auf dunkle Rotglut erhitzt, bis die Nitrate eben vollständig zersetzt sind. Der von den Nitraten abgegebene Sauerstoff bewirkt die Oxydation der organischen Substanz. Man übergiefst die Oxyde mit W. und verd. Schwefels., setzt etwas Zink zu, giefst die Lsg. nach 7—8 Minuten ab und untersucht sie auf Halogene. Bei Unters. von flüchtigen Substanzen verwendet man ein S-förmiges, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr. In das zugeschmolzene Ende bringt man die zu untersuchende Substanz, in die vorderste Biegung das Nitratgemisch und erhitzt gleichzeitig das Nitratgemisch und die Substanz, letztere nur so stark, dafs der Dampf eben bis zu den Nitraten gelangt und dort oxydiert wird. Zahlreiche chlor-, brom- und jodhaltige flüchtige und nicht flüchtige Stoffe wurden bequem nach diesem Verf. untersucht. (Amer. Chem. J. **19**. 412—14. Mai. State College of Kentucky.) Bodländer.

A. Devarda, *Über die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln.* Vf. berichtet über die von ihm gemachten Erfahrungen betreffs der von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Neuerungen. Bei der Methode nach Kjeldahl verwendet Vf. immer noch Hg zum Zers. der org. Substanz. Bei starkem Schäumen beim Aufschliefsen will Vf. kein Paraffin angewandt wissen, sondern hält direktes Erhitzen über freier Flamme unter vorsichtigem Umschwenken für richtiger. Bei der Dest. hält er an der Anwendung des Schwefelnatriums. fest und verwirft Arnold's Vorschlag nur mit Zinkstaub zu kochen. Dagegen empfiehlt Vf. sehr die Benutzung eines gufseisernen Destillationskolbens. Durch die geringe Wasserstoffentw. werden die Merkuroammonverbb. vollständig zers. — Bei der Dest. nach Kjeldahl ohne Kühler ist es nötig, der Lauge 5—10 ccm A. zuzusetzen, damit nicht bei Beginn der Dest. mit den Luftblasen ein Teil des NH_3 entweicht. — Bezüglich seiner Methode zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs (Chem.-Ztg. **16**. 1952; C. **93**. I. 232.) teilt Vf. die Zus. einer neuen, aluminiumreicheren Legierung mit, welche rascher wirkt und von der Lauge energischer angegriffen wird. Die Legierung enthält 59,0% Al, 39,0% Cu, 2,0% Zn. Die Methode ist folgende: 10 g Salpeter werden in 1 l. W. gel. und 50 ccm der Lsg. (entsprechend 0,5 g Salpeter) in einen 1000 ccm fassenden Erlenmayerkolben gebracht, mit ca. 150 ccm W., 5 ccm A. und 20 ccm salpeterfreier Kalilauge (D. 1,3) versetzt und 2 g der Legierung in Pulverform hinzugefügt. Der Kolben mufs sofort mit dem Destillierapp. verbunden werden. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Rk. im wesent-

lichen beendigt. Man destilliert dann, zunächst 10 Minuten lang vorsichtig, und unterbricht nach 20—25 Minuten.

Für die Bestimmung des Salpeters bei Ggw. von stickstoffhaltigen org. Substanzen empfiehlt Vf. folgendes Verf.: 50 ccm der wss., bezw. salzs. Lsg., welche vorher neutralisiert wurde, werden mit 230—250 ccm W., 5 ccm A., 2—2,5 g Legierung und 15 ccm salpetersäurefreier Kalilauge (D. 1,3) versetzt, worauf, wie oben angegeben, weiter verfahren wird. Die Dest. soll nicht länger als 25 Minuten dauern, und der Salpetergehalt der verwendeten Lsg. nicht über 0,5 g betragen. Die Zers. verläuft so in einer Stunde. Etwa vorhandenes NH_3 mufs vorher abdestilliert werden.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Substanzen, welche Ammoniak, organischen und Salpeterstickstoff enthalten, schlägt Vf. folgende Kombination mit KJELDAHL's Methode vor: Die abgewogene Substanz, bezw. die abgemessene Fl., welche nicht mehr als 0,4 g Salpeter enthalten darf, wird in einem $^1/_2$-Liter-Erlenmayerkolben mit W. auf etwa 150 ccm verd., mit 1,5 g Legierung und 7—8 ccm Kalilauge (D. 1,3) versetzt u. wie oben behandelt. Nach der Dest. wird der Kolbeninhalt abgekühlt, mit 20—25 ccm konz. Schwefels. und 0,5 g Hg versetzt u. durch Erhitzen auf einer Asbestplatte vom W. vollständig befreit. Die weitere Zers. des org. N geschieht dann nach KJELDAHL. Vf. führt auch die Bestimmung der verschiedenen Stickstoffformen nach dieser Methode nach einander in derselben Substanzmenge aus. (Österr.-ungar. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **1897**. Sep. v. Vf. Wien. K. k. landw. Vers.-Stat.)

HAEFCKE.

Baudet u. Jandrier, *Nachweis und Bestimmung der Nitrite im Wasser.* Man giebt in ein Probierglas 2 ccm des W., löst darin 0,1 g Resorcin auf u. läfst an der Wand des Rohrs vorsichtig 1 ccm konz. H_2SO_4 herabfliefsen. An der Berührungszone beider Fll. entsteht eine immer stärker werdende Färbung. Nach einer Stunde vergleicht man die Färbung mit denjenigen Färbungen, die man auf gleiche Weise mit typischen Nitritlsgg. erlangt hat. (Journ. de pharm. et de chim. **1896**. 248; Rev. intern. falsific. **10**. 85—86. Mai/Juni.) HEFELMANN.

E. Riegler, *Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure.* (Briefl. Mitt.) Vf.'s Nachweis von N_2O_3 mittels Naphtions. (Z. anal. Ch. **35**. 677; C. **97**. I. 487) läfst sich zur kolorimetrischen Bestimmung von N_2O_3 gut verwerten. Man l. 0,406 g trockenes $AgNO_2$ in h. W., fügt NaCl in geringem Überschufs hinzu und verd. nach dem Erkalten auf 1 l. Nach dem Absetzen des AgCl nimmt man von der klaren Lsg. 100 ccm u. verd. abermals mit W. auf 1 l. Von dieser letzteren Lsg. bringt man 100 ccm, entsprechend 0,001 g N_2O_3, in einen Kolben, fügt eine Federmesserspitze kryst. Naphtions. hinzu, ferner 5—6 Tropfen konz. HCl, schüttelt gut durch u. läfst nun 30 Tropfen konz. NH_3-Lsg. zufliefsen. Nach gehörigem Umschütteln entsteht eine rosa gefärbte Lsg., deren Farbennuance als Typus für obige Konz. dient. Im Fall das zu untersuchende Wasser $>$0,001 g N_2O_3 in 100 ccm enthält, ist es vor der Bestimmung mit W. zu verd. Es lassen sich noch 0,00001 g N_2O_3 in 100 ccm W. bestimmen, wenn man mit einem Kolorimeter, wie üblich, Vers.-Lsg. und typische Lsgg. vergleicht. (Z. anal. Ch. **36**. 306—7. Mai. Jassy.)

HEFELMANN.

Otto Foerster, *Citratlöslichkeitsverhältnisse von Thomasschlacken.* In seiner letzten Mitteilung über die Löslichkeit von Phosphaten in Citronens. und in Ammoniumcitrat zeigte Vf., dafs einige Schlacken, abweichend von der Regel, an WAGNER'sche Lsg. gröfsere Mengen Phosphors. abgaben, als an 1,4-proz. Citronens. (Chem.-Ztg. **20**. 1020; C. **97**. I. 261). Auf Grund quantitativer Ermittelung der in beide Lösungsmittel übergegangenen Bestandteile einiger Schlacken ergiebt sich nunmehr, dafs der Grad der Löslichkeit der Phosphors. in beiden Lösungsmitteln im wesentlichen von der vorhandenen Menge l. Basen abhängt. Diejenigen Schlacken, welche an die

Citratlsg. mehr Phosphors. abgeben, als an die freie Citronens., sind besonders reich an Basen. Die in der Lsg. disponible Citronens. reicht dann, nachdem sämtliche Basen abgesättigt sind, nicht aus, während das auch in basischer Lsg. wirksame Ammoniumcitrat in diesem Falle mehr Phosphors. zu lösen vermag. — Die Frage, ob ungemischte Citronens. im stande ist, die WAGNER'sche Lsg. zu ersetzen, mufs noch unentschieden bleiben; sehr gewagt erscheint dem Vf. der Vorschlag von PASSON, den Wirkungswert der Schlacken nach der Menge des Lösungsrückstandes zu bemessen (Z. f. angew. Chem. **1897**. 82; C. **97**. I. 561). Die Proben, aus deren Unters. PASSON die Folgerung zieht, dafs die Menge eines mit Citronens. behandelten Thomasmehles zu dem in Lsg. gegangenen Anteil desselben in gleichem Verhältnis stehe, wie die Gesamtphosphors. zur citratlöslichen, scheinen dem Vf. viel zu gleichartig zusammengesetzt, um daraus eine allgemeine Regel abzuleiten. Für Schlacken von höherer Basizität trifft dieselbe jedenfalls nicht zu; aufserdem würde die neue Methode weniger einfach sein, als die bisher übliche direkte Bestimmung, da zu ihrer Ausführung sowohl der Betrag an Gesamtphosphors., als auch der an unl. Rückstand bestimmt werden müfste. (Chem.-Ztg. **21**. 440—41. 2/6. DAHME, agrikulturchem. Versuchsstat.) MEYER.

Woy, *Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid.* Gestützt auf die Resultate der Unterss. von MEINEKE (Chem.-Ztg. **1896**. 108; C. **96**. I. 667) und von HUNDESHAGEN (Z. anal. Ch. **1889**. 141) hat Vf. die Bedingungen genau festgestellt, unter denen die direkte Wägung der mit Molybdänmischung gefällten Phosphors. ausführbar ist, und zwar nicht nur aus reinen Phosphaten, sondern auch aus technischen Produkten aller Art. Ohne hier auf die nähere Begründung der vom Vf. gewählten Arbeitsweise einzugehen, sei dieselbe in folgendem kurz wiedergegeben: In einem Becherglas von 400 ccm Inhalt werden zu der Phosphatlsg. (zunächst eine Lsg. von reinem Dinatriumphosphat) 30 ccm Ammoniumnitratlsg. (im Liter 340 g $NH_4 \cdot NO_3$) und 10 ccm Salpeters. (D. 1,153) hinzugefügt u. auf Asbest bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Molybdänlsg. (im Liter 30 g Ammoniummolybdat) — u. zwar auf 0,1 g P_2O_5 120 ccm — wird, ebenfalls bis zum beginnenden Sieden erhitzt, in dünnem Strahle unter Umschwenken in die Mitte der Phosphatlsg. eingegossen. Der gelbe Nd. scheidet sich so fast augenblicklich aus u. setzt sich sehr schnell ab, ohne an den Glaswänden festzuhaften. Die über dem Nd. stehende Fl. läfst sich bis auf wenige Tropfen klar abdekantieren. Der Nd. wird mit ca. 50 ccm heifser Waschfl. (im Liter 50 g $NH \cdot NO_3$ u. 40 g HNO_3) aufgerührt, dann durch Goochtiegel abdekantiert, durch 10 ccm 8%ig. NH_3 wieder gel., dann 20 ccm Ammonnitrat, 30 ccm W. und 1 ccm Molybdatlsg. zugesetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und durch 20 ccm h. Salpeters., welche tropfenweise unter Umschwenken zugesetzt werden, gefällt. Nach 10 Min. filtriert man durch den schon bei den ersten beiden Dekantationen benutzten gewogenen Goochtiegel, wäscht mit der Waschfl. und dann mit A. u. Ä. aus. Der Goochtiegel wird auf einer Porzellansiebplatte in einen Nickeltiegel eingestellt und letztere allmählich bis zur dunkeln Rotglut erhitzt. Hierbei verwandelt sich der Nd. in das Anhydrid $24MoO_3 \cdot P_2O_5$, eine schwarze, samtartige, krystallinische M., welche gut wägbar ist. — Unterläfst man die doppelte Fällung, so bleibt der Nd. etwas alkalihaltig. Die Methode giebt sehr genaue Resultate und läfst sich auch auf sehr verd. Phosphatlsgg. anwenden. Die Gesamtoperation dauert $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stdn.

Die Anwesenheit einer gröfseren Menge Eisensalze übt auf die Fällbarkeit der Phosphors. unter den angegebenen Bedingungen eine verzögernde Wirkung aus; das Eisen darf nicht als Chlorid, sondern mufs als Sulfat zugegen sein. — Chlorcalcium wirkt in geringem Mafse lösend auf den Nd. — Chloralkalien, die Nitrate u. Sulfate von Ca, K und Na stören nicht. In einer zweiten Abhandlung will Vf. zeigen, dafs

seine Methode bei der Analyse von Pflanzen-, Bier- u. Weinaschen, sowie von Düngemitteln, genaue Resultate liefert. (Chem.-Ztg. **21**. 441—43. 2/6. Breslau. Lab. von Dr. SEYDA u. Dr. WOY.) MEYER.

H. Thoms u. **Orlis**, *Quantitative Arsenbestimmung in einem vergifteten Meerschweinchen.* Der Vers. bezweckte, die Verteilung des Giftes im Organismus nach akuten Vergiftungen festzustellen. Das Tier erhielt 0,1 g arseniger S. Es fanden sich im Magen 0,049 g As_2O_3 oder 49% des verwendeten Giftes, in der Leber, Milz und Nieren 0,026 g oder 26%, im Darm 0,0079 g oder 7,9% u. in Herz u. Lungen 0,008 g oder 8,1% As_2O_3. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 170—72. 4/6. [6/5.*].) D. Pharm. Ges.) PROSKAUER.

H. Brearley und **R. L. Leffler**, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrochrom.* Die Verbrennung des Kohlenstoffs im Ferrochrom ist sehr schwierig durchzuführen, wenn man das Gemisch der gepulverten Probe mit Bleichromat oder mit Kupferoxyd in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Man mufs in solchen Fällen die Probe nach der ersten Verbrennung von neuem pulvern, wieder im Verbrennungsofen erhitzen und dies mehrmals wiederholen, ehe sämtlicher Kohlenstoff verbrannt wird. Dagegen gelingt es, die Verbrennung in einer Operation durchzuführen, wenn man die Stelle des Rohrs, an welcher sich das Schiffchen befindet, durch eine Gebläseflamme erhitzt. Man wendet am besten hierfür Verbrennungsröhren aus Porzellan an. Die Vff. beschreiben verschiedene Vorsichtsmafsregeln, durch die es gelingt, die Lebensdauer der Röhren und Schiffchen zu verlängern und ein Überschäumen des Schiffcheninhalts zu vermeiden. Wegen der stürmischen Entw. von Kohlensäure bei Eintritt der Zers. und der ebenso stürmischen Absorption von Sauerstoff nach derselben ist es nötig, besondere Sorgfalt auf die Regulierung des Gasstromes zu verwenden. Hierfür wird ein besonderes, zum Teil selbstthätig wirkendes Arrangement empfohlen.

Viel bequemer ist aber die Verbrennung, wenn man das Ferrochrom mit Bleisuperoxyd vermischt. Man kann in diesem Fall die Verbrennung in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen mit Bunsenflamme durchführen. Das Gemisch schmilzt. Die Gasentw. ist nicht übermäfsig stürmisch, und auch die Absorption des Sauerstoffs erfolgt verhältnismäfsig langsam, so dafs eine Regulierung des Gasstroms mit der Hand ohne besondere App. ausreicht. Bleioxyd statt Bleisuperoxyd giebt keine guten Resultate. Das Ferrochrom braucht nur so fein gepulvert zu werden, dafs es durch ein Netz von 60 Maschen auf den Zoll, aber nicht durch ein solches von 90 Maschen auf den Zoll hindurchgeht. (Chem. News **75**. 241—43. 21/3.) BODLÄNDER.

W. Lewaschew, *Zur Kohlensäurebestimmung in der Luft.* Das Verf. ist eine Modifikation der PETTENKOFER'schen Methode. Es wird eine Flasche *A* von 6 l Inhalt benutzt; diese ist mit einem Gummistopfen *B* versehen, der so durchbohrt ist, dafs der Hals eines Fläschchens *C* von etwa 100 ccm Inhalt hindurchgehen kann; der Rand dieses Gefäfses darf keine Verdickung haben. Es wird mit einem Gummistopfen *D*, durch welchen ein Glasstäbchen hindurchgeht, verschlossen. Die Grenze, bis zu welcher die Stopfen *B* u. *D* in den Hals der Flaschen *A* u. *C* eindringen, mufs durch Marken bezeichnet sein; der Inhalt der Gefäfse ist bis zu diesen Marken geaicht. Die kleinen Fläschchen *C* werden gut getrocknet, mit CO_2-freier Luft durchblasen, dann bis zu den Rändern mit Barytwasser gefüllt und mit Stopfen *D* ohne Glasstab verschlossen; erst dann, wenn beim Einsetzen von *D* das überschüss. Barytwasser durch die Öffnung herausgedrängt ist, wird der Glasstab eingesetzt. — Vor Füllung der Flasche *A* mit der zu untersuchenden Luft setzt man den Stopfen *B* bis zur Marke im Halse ein, führt ein Gummirohr durch die Stopfenöffnung bis zum Boden von *A* u. füllt die Flasche mittels eines Blasebalges, der mit einem Schlauch ver-

bunden ist, mit der betr. Luft. In die Öffnung von *B* wird nun der Hals des Barytwasserfläschchens *C* (mit entferntem Stopfen *D*) eingeführt; das Barytwasser ergiefst sich in Flasche *A*, die 15 Min. geschüttelt und dann 12 Stunden lang bei Seite gestellt wird. Nach dieser Zeit läfst man durch Umkehren des App. das Barytwasser von *A* in *C* zurückfliefsen, trennt beide Flaschen, läfst in geschlossenem Fläschchen *C* das $BaCO_3$ sich absetzen und titriert das Barytwasser.

Zum Titrieren diente eine Bürette, die mittels Gummiballon, Schlauch und Natronkalkrohr mit CO_2-freier Luft gefüllt wird; nach Entfernung des Gummiballons taucht man die Spitze der Bürette in das Fläschchen *C* und läfst durch Absaugen der Luft (mittels des Gummischlauches) das klare Barytwasser in der Bürette aufsteigen. Nun läfst man letzteres in 25 ccm, mit Phenolphtaleïn versetzter Oxals. eintropfen, bis die Endrk. auftritt. Die Bürettenspitze mufs dabei in die Säure eintauchen. Zur Titerfeststellung des Barytwassers wird die Bürette mit W., dann mit A., schliefslich mit Ä. und CO_2-freier Luft ausgespült. (Hyg. Rundsch. **7**. 433—36. Petersburg. Hyg. Lab. Milit. med. Akad.) PROSKAUER.

William J. Sharwood, *Über die Bestimmung von Cyan mittels Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumjodid und Ammoniak als Indikatoren.* Durch die Einführung des Cyanidprozesses zur Au-Extraktion ist die Frage der CN-Bestimmung in Alkalicyaniden bei Ggw. anderer Salze u. Metalle akut geworden. Die Hauptrkk. beim Cyanidprozefs sind folgende:

$$\text{I.}\quad 4KCN + 2Au + O + H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$$
$$\text{II.}\quad 2KAu(CN)_2 + Zn = K_2Zn(CN)_4 + 2Au.$$

In Wirklichkeit kommen aufser vorstehenden Verbb. infolge der Begleiter des Au in den Erzen noch folgende in Betracht: Kaliumauricyanid, Kaliumsilbercyanid, $Hg(CN)_2$, Ferro- und Ferricyanide, Doppelcyanide von Cu, Ni, Co (wahrscheinlich auch von Mn), Cyanate, Thiocyanate, Sulfide, Thiosulfate, NH_4-Verbb., Oxamide, Formiate, Arsenite und Antimonite u. deren Sulfosalze, endlich sehr grofse Mengen von Ca-Salzen, Alkalichloriden, -sulfaten und -carbonaten. Hiermit ist die Zahl der Fremdkörper noch keineswegs erschöpft. — Vf. schlägt auf Grund eingehender Studien folgendes Verf. vor: Zur CN-Lsg. fügt man 5 ccm käufliches NH_3 (10%?) und 2 ccm 5%ig. KJ-Lsg. und titriert in der Kälte mit $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. auf schwarzem Untergrund, bis sich eine bleibende Trübung zeigt. Die NH_3-Menge reicht für 25—100 ccm Lsg. aus. Vorteilhaft hält man eine Lsg. des Indikatorgemisches vorrätig. Bei Ggw. von Thiosulfaten setzt man noch etwas KJ zu, bei Ggw. von Sulfiden ersetzt man die KJ-Lsg. durch 5—10 ccm einer Lsg. 0,5 g J und 2—3 g KJ in 100 ccm W., läfst 5 Minuten stehen, fügt dann NH_3 hinzu u. titriert. Hier ist eine Titerstellung von KCN-Lsg. bei Ggw. von 10 ccm J·KJ-Lsg. erforderlich. Sind grofse Mengen von Sulfiden zugegen, so versetzt man die doppelte Menge der Cyanidlsg. mit NaOH, fügt dann alkalische Pb-Lsg. in geringem Überschufs hinzu, schüttelt um, füllt auf ein bestimmtes Vol. auf, filtriert u. titriert die Hälfte des ursprünglichen Vol. wie oben. Bei Ggw. von Zn ist ein grofser Überschufs von NaOH oder KOH nötig. Das freie KCN kann genau bestimmt werden, indem man einen anderen Teil der Lsg. mit HCl ansäuert, alles HCN durch Verdampfen entfernt, Zn durch Ferrocyanidlsg. titrimetrisch bestimmt und für 1 mg Zn 1,6 mg CN oder 4 mg KCN in Abzug bringt. Bei Ggw. geringer Mengen Cu kann das in Form von Doppelkupfercyanid vorhandene CN sehr annähernd berechnet werden, wenn man auf 1 At. Cu 3—4 At. CN annimmt. Cu wird nach Verjagen des HCN mit HNO_3 oder H_2SO_4 kolorimetrisch mittels NH_3 bestimmt. Bei Ggw. von Ca, Mg oder Mn setzt man NH_4Cl, bei Ggw. von Al- oder Pb-Salzen KOH-Lsg. zu. Nur bei stark Au- und Ag-haltigen Lsgg. und nach Anwendung von Br und anderen

Oxydationsmitteln sind besondere Korrekturen u. Modifikationen nötig. — Vf.'s Verf. soll zumal bei unreinen Lsgg. bessere Resultate liefern, als LIEBIG's Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 400—34. Mai [6/3.]. California. Chem. Lab. Univ.)

HEFELMANN.

L. de Koningh, *Über die Flüchtigkeit der Borsäure; Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure; Bestimmung der Borsäure in Futtermitteln.* 1. Über die Flüchtigkeit der Borsäure. Verd. H_3BO_3-Lsgg. lassen sich bis auf die Hälfte ihres Vol. einkochen, ohne dafs bemerkenswerte Verluste durch Verflüchtigung von H_3BO_3 eintreten. Die Verluste können vernachlässigt werden. Eine deutliche Verflüchtigung tritt erst ein, wenn die Lsg. fast zur Trockne eingedampft ist. Man kann also etwa vorhandene Carbonate zers., ohne H_3BO_3-Verluste befürchten zu müssen.

2. Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure. Man versetzt die wenig überschüssiges Na_2CO_3 enthaltende Lsg. vorsichtig mit $CaCl_2$, wodurch Phosphate und das überschüssige Carbonat gefällt werden, während das Borat in sehr verd. Lsgg. überhaupt nicht niedergeschlagen wird. Fügt man nun eine überschüssiges NH_3 enthaltende Ammoncarbonatlsg. hinzu, so wird der Kalküberschufs gefällt, und das Filtrat enthält H_3BO_3, NH_3 u. NH_4Cl. Durch Sd. mit überschüssigem Na_2CO_3 werden die NH_4-Verbb. vertrieben, und die Alkaliborat enthaltende Lsg. kann dann titriert werden. Die Abscheidung des Phosphats kann auch durch Magnesiamischung geschehen.

3. Einwirkung von ammoniakalischer ZnO-Lsg. auf Borsäure. Vermischt man H_3BO_3 mit einem grofsen Überschufs an ammoniakalischer ZnO-Lsg. und verdampft die Masse, bis kein NH_3 mehr entweicht, so scheidet sich scheinbar reines ZnO aus. Im Filtrat von ZnO kann H_3BO_3 bestimmt werden. Eine Trennung von P_2O_5 und B_2O_3 liefs sich nach dem Zn-Verf. nicht bewerkstelligen. Aus Hafermehl, dem 0,1 g H_3BO_3 zugesetzt wurden, gewann Vf. nach dem Mg-Verf. 0,095 g zurück. Weitere Verss. über die Bestimmung von B_2O_3 in Nahrungs- und Futtermitteln sollen folgen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 385—86. Mai [1/3.].) HEFELM.

C. Fresenius u. **G. Popp**, *Zur Bestimmung der Borsäure in Fleischwaren.* Vff. empfehlen folgendes Verf.: 10 g Hackfleisch oder Wurstmasse werden im glasierten Mörser mit der 4—8-fachen Menge calciniertem Na_2SO_4 gut verrieben, 1 Stde. lang im Dampftrockenschrank getrocknet u. unter eventuellem weiteren Zusatz von Na_2SO_4 zu Staub verrieben. Das feine Pulver giebt man in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt 100 ccm Methylalkohol hinzu, läfst 12 Stdn. kühl stehen und destilliert darauf den Methylalkohol aus dem Wasserbade durch einen engen Kugelaufsatz und vorgelegten Kühler vollständig ab, fügt zum Rückstand weitere 50 ccm Methylalkohol hinzu, läfst diesen einige Zeit einwirken u. destilliert nochmals. Das Destillat wird mit neutralem Methylalkohol auf 150 ccm aufgefüllt. 50 ccm desselben versetzt man mit 50 ccm W. und ca. 50 ccm einer zuvor mit Lauge neutralisierten und mit wenig Phenolphtaleïn versetzten 50%ig. Glycerinlsg., mischt gut durcheinander und titriert mit $^1/_{20}$ Normallauge bis zur schwachen Rosafärbung. Hierauf setzt man nochmals 20 ccm Glycerinlsg. zu und titriert, falls die Rötung verschwindet, weiter, bis diese auf neuen Glycerinzusatz bestehen bleibt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{20}$ Normallauge giebt, mit 0,0031 multipliziert, die in der titrierten Menge Destillat enthaltene H_3BO_3 an. — Bei Ggw. von Boraten extrahiert man die M. mit Methylalkohol und bestimmt H_3BO_3 in dem veraschten Abdampfrückstand nach HÖNIG u. SPITZ (Z. angew. Ch. **1896**. 549; C. **96**. II. 802). Das Verf. empfiehlt sich auch zum qualitativen Nachweis von H_3BO_3 in Fleichwaren. Das methylalkoholische Destillat brennt mit grüner Flamme. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 188—90. 8/6. Frankfurt a. M. Öff. Lab. von Dr. POPP und Dr. BECKER.)

HEFELMANN.

E. H. Farrington, *Nachweis von Borsäure in der Milch.* Die sogen. „Preservaline" ist eine H_3BO_3-Lsg. und dient vorzugsweise zur Milchkonservierung. Vf. löst 0,5 g H_3BO_3 in 500 ccm neutralem W.; 20 ccm dieser Lsg. verbrauchen genau 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge bis zur bleibenden Rötung durch Phenolphtaleïn. Löst man 0,5 g H_3BO_3 in 500 ccm Milch, so verbraucht man 8 ccm $^1/_{10}$ Normallauge zur Neutralisation von 20 ccm der Milch, die vor dem H_3BO_3-Zusatz für 20 ccm nur 4 ccm $^1/_{10}$ Normallauge verbrauchte. Durch den H_3BO_3-Zusatz soll also, worüber Vf. keine Aufklärung giebt, die freie S. viermal so stark zunehmen, als der Acidität der H_3BO_3 entspricht. Findet man bei einer Milch mit normalem Geschmacke einen abnorm hohen Säuregrad, so ist auf künstliche Konservierungsmittel zu schliefsen. (Besser prüft man jedenfalls die mit Alkali veraschte Milch direkt auf H_3BO_3. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **10.** 81. Mai/Juni.) HEFELMANN.

G. H. Meeker, *Über die Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacken.* Das Verf. beruht, wie DROWN's Methode zur Si-Bestimmung im Roheisen, auf der Dehydratation von SiO_2 mittels konz. H_2SO_4. Durch dieses Agens wird auch eine sehr vollkommene Zers. gewisser Bestandteile in manchen Schlacken erreicht, die nach den bisherigen Verff. der Zers. entgingen, z. B. von Spinell u. gewissen komplexen Titanverbb. Selbst aus einer Schlacke mit $3^1/_2$% Spinell wurde fast reines, jedenfalls MgO-freies SiO_2 erhalten. Die endgültige Bestimmung von SiO_2 geschieht durch Behandlung des unl. Rückstandes mit HF. Nach der üblichen Methode bleiben in ungünstigen Fällen in dem Rückstande von der HF-Behandlung erhebliche Mengen von unaufgeschlossenen Silikaten zurück, so dafs die SiO_2-Bestimmung (aus der Differenz) zu niedrige Resultate vortäuschen kann. — Ausführung: Man giebt 0,5 g fein gemahlene Schlacke in eine Porzellanschale von 4 Zoll Durchmesser, befeuchtet und verreibt mit 3 ccm W. u. läfst unter stetigem Umrühren 10 ccm konz. HCl zufliefsen. Sobald die Schlacke gel. ist, läfst man 40 ccm H_2SO_4 (1 Vol. S. + 1 Vol. W.) zufliefsen, rührt gut um, spült den Rührstab ab u. bedeckt die Lsg. mit einem Trichter, dessen abgeschliffener Rand auf der geneigten Innenfläche der Schale über dem Niveau der Lsg. aufsitzt. Man erhitzt nun schnell auf dem Drahtnetz, bis SO_3-Dämpfe vom Trichterrand emporsteigen, fügt 10 ccm HCl hinzu, verdünnt mit W. bis nahe zum Schalenrand, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und sd. 1 Min. gelinde. Darauf filtriert man mittels Saugpumpe, wäscht 5-mal mit h. HCl (D. 1,10) und 5-mal mit h. W. aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. — Die Verunreinigungen betragen in der Regel nur 0,05—0,20%. — Dies Verf. erfordert nur $1^1/_2$ Stdn. Zeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 370—74. Mai. [13/3.] Lab. of Andover Iron Co.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Zur Kalkbestimmung im gebrannten Magnesit.* Selbst unter den von SCHERER (LIEBIG's Ann. **110.** 236) angegebenen Bedingungen erhält man stark MgO-haltige Ca-Oxalatndd., wenn man nicht in grofser Verd. arbeitet. Ohne doppelte Ausfällung des CaO werden nach folgendem Verf. zutreffende Werte erlangt: Man scheidet aus 1 g gebrannten Magnesits (Durchschnittsprobe) SiO_2 wie üblich ab, eliminiert durch Doppelfällung das Fe, säuert das Filtrat von letzterem mit HCl schwach an und bringt das Volum auf 500 ccm. Zu 250 ccm der Lsg. fügt man 3 g NH_4Cl, macht mit NH_3 alkal., verd. mit 250 ccm W. und fällt sd. h. mit einer Lsg. von 2 g NH_4-Oxalat in 100 ccm W. (Z. f. öffentl. Ch. **3.** 193—94. 8/6. [22/5.] Dresden. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

M. Marc Delafontaine, *Die Trennung des Thoriums vom Zirkon.* Die gepulverte Mischung (Erz oder Oxyde) wird im Platintiegel mit der doppelten Menge KHF_2 geschmolzen; das Zirkon wird als K_2ZnF_6 von der erstarrten M. durch sd. W. getrennt, welches einige Tropfen HF enthält. Die unl. Fluoride werden mit Schwefels.

zers. Die Sulfate werden in W. gel. und mit Oxals. gefällt. Durch Behandlung der Oxalate mit h., gesättigter Lsg. von Ammoniumoxalat wird Thorium gel., während Ce zurückbleibt. Zircon wird aus der Fluorverb. durch wss. NH_3 gefällt. (Chem. News. **75**. 230. 14/5. [24/4.] Chicago.) HAEFCKE.

F. Dietze, *Zur Prüfung von Acidum chromicum.* Prüft man die Chroms. auf H_2SO_4 nach der Vorschrift des DAB., so kann eine geringe Ausscheidung von $BaCrO_4$ zu Irrtümern Anlafs geben. Um diese zu vermeiden, empfiehlt Vf. folgende Prüfungsvorschrift: 20 ccm einer Chromsäurelsg. (1 + 99) werden zu einer Mischung von 10 Tropfen BaN_2O_6-Lsg. u. 10 Tropfen HCl gegossen; innerhalb einer halben Stunde darf weder eine Trübung, noch eine Ausscheidung entstehen. Hat man sich von der Abwesenheit nachweisbarer Mengen von H_2SO_4 überzeugt, so bestimme man noch den Prozentgehalt an CrO_3 durch Destillieren mit HCl, Auffangen des Cl in KJ-Lsg. u. Titrieren des ausgeschiedenen J mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. oder einfacher durch Titrieren von 1 g Chroms., in 50 ccm W. gel., mit Normal-KOH-Lsg. und Phenolphtaleïn als Indikator. Die Endfarbe bleibe ca. 5 Min. stehen. Ein Gehalt von 98 bis 99%, entsprechend 19,6—19,8 ccm Normal-KOH-Lsg., würde für reine Handelspräparate genügen müssen. Acid. chromic. puriss. des Handels ergab 98,1—99,1% CrO_3, purum 90,9 u. 92,3%, technicum 56,25%. (Pharm. Ztg. **42**. 346. 19/5. Berlin. Pharm. Lab. d. Firma J. D. RIEDEL.) HEFELMANN.

H. Blattner, *Über Eisenoxyd- und Thonerdebestimmung in den zur Superphosphatfabrikation dienenden Phosphaten.* Bei einer Vergleichung der heute zu obigem Zwecke in der Technik vorzugsweise in Gebrauch stehenden Methoden wurden folgende Endresultate erhalten: 1. Die Methode von MARET und DELATTRE liefert absolut falsche Resultate für Thonerde, die in der Regel zu niedrig ausfallen. — 2. Die Methode von E. GLASER mit Einzelbestimmung von Eisenoxyd u. Thonerde kann richtige Resultate ergeben. Enthalten aber die Phosphate Mangan, so gelangt dasselbe ebenfalls in den Niederschlag u. wird als Thonerde verrechnet; daher erhält man in diesen Fällen zu hohe Resultate. — 3. Die Methode von H. LASNE ergiebt absolut genaue Resultate, wenn man mit Reagenzien von der erforderlichen Reinheit arbeitet. Es ist dies die genaueste bis heute bekannte Methode, in welcher alles bis in die kleinsten Einzelheiten vorgesehen ist; sie kann als mustergiltig bezeichnet werden. — 4. Die Methode von v. GRUEBER scheint eine Abkürzung oder Unvollständigkeit der LASNE'schen Methode zu sein. In der Form, wie sie im Original beschrieben ist, liefert sie ganz unrichtige Resultate, u. dies aus mehreren Gründen, wie später ausgeführt werden wird. v. GRUEBER hat mit synthetisch hergestellten Phosphaten gearbeitet, welchen noch Bestandteile der natürlichen Phosphate fehlen. Sein Niederschlag von Aluminiumphosphat hat eine unregelmäfsige und wechselnde Zusammensetzung, welche von der Natur der Phosphate abhängt; in kreidereichen Phosphaten, welche ca. 0,5% Al_2O_3 enthalten, bekommt man gar keinen Nd. etc. — Nähere Einzelheiten sollen in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit mitgeteilt werden. (Chem.-Ztg. **21**. 414—15. 26/5. Loos.) MEYER.

Gillett Wynkoop, *Qualitative Trennungen mit Natriumnitrit bei Abwesenheit von Phosphaten etc.* Versetzt man $FeSO_4$-Lsg. mit $NaNO_2$-Lsg., so entsteht zunächst eine dunkelbraune Färbung, bald darauf ein grünbrauner, flockiger Nd., der allmählich in einen feinen, gelben Nd. übergeht unter starker Entw. nitroser Dämpfe. Der gelbe Nd. erscheint fast augenblicklich, wenn die Lsg. schwach sauer ist u. erhitzt wird. A. PECCINI und M ZUCO erhielten einen ähnlichen Nd. bei Anwendung von $Ba(NO_2)_2$ als Fällungsmitte u. erklärten denselben als ein basisches Ferrinitrat. In dem mit $NaNO_2$ erzeugten Nd. konnte Vf. N_2O_5 nicht nachweisen. $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. liefert, namentlich in schwach saurer Lsg. beim Erhitzen, in wenigen Minuten

einen dunkelbraunen Nd., der alles Fe enthält, u. nach L. PESCI die Zus. $Fe_2O_2(OH)_2$ besitzt. Vf. hat nun die Einw. von $NaNO_2$ auf Salze anderer Metalle der Fe- und Cr-Gruppe untersucht und folgende Resultate erhalten: Fe, Cr und Al werden bei kurzem Sd. der Lsg. durch $NaNO_2$-Lsg. vollständig gefällt, während Co, Ni, Zn u. Mn bei Ggw. geringer Mengen von freien SS. gel. bleiben. Aus neutralen Lsgg. werden zuweilen geringe Mengen Co, Ni, Zn und Mn gefällt, niemals bei Ggw. weniger Tropfen HCl. In der Kälte wird Fe und ein Teil des Co (als Kobaltnatriumnitrit) gefällt, während Cr und Al erst nahe dem Kp. der Lsg. ausfallen. Zur Trennung des Fe von Zn etc. ist es vorteilhafter, Ferrosalzlsgg. zu verwenden, da der Nd. alsdann weniger gelatinös und besser auswaschbar ist. Die Trennung von Fe und Mn mittels $NaNO_2$ ist weit expeditiver und vollständiger, als mittels $BaCO_3$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 434—36. Mai. [1/3.] Brooklyn. Polytechn. Institut.)
HEFELMANN.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkaliacetaten.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Trennung des Eisens vom Mangan u. anderen Metallen ist, wie der Vf. (Chem. News **75**. 13; C. **97**. I. 335) gezeigt hat, um so vollständiger, je weniger Natriumacetat zur Fällung des Eisenhydroxyds angewandt wird. Nach der Gleichung:

$$6NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O + Fe_2Cl_6 = 6NaCl + Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 3H_2O$$

wird 1 g Eisen aus der Lsg. des Ferrichlorids durch 8 g krystallisiertes Natriumacetat gefällt. In Wirklichkeit verwendet man zur Fällung Lsgg., die so lange mit Natriumcarbonat versetzt sind, als das gebildete Eisenhydroxyd noch von dem Eisenchlorid gelöst wird. Besondere Verss. ergaben, dafs hierbei $^7/_8$—$^9/_{10}$ des Eisenchlorids in Eisenhydroxyd verwandelt werden, so dafs etwa nur 1 g Natriumacetat genügt, um 1 g Eisen zu fällen. Dieses Ergebnis wurde durch vorläufige Verss. mit Natrium- u. Ammoniumacetat bestätigt. Je mehr Neutralsalze in der Lsg. vorhanden sind, um so weniger Acetat ist zur vollständigen Fällung bei höherer Temperatur nötig. (Chem. News **75**. 253—54. 28/5. Sheffield.) BODLÄNDER.

J. Meunier, *Über die Fällung von Schwefelzink zur Bestimmung dieses Metalles.* Das durch Schwefelammon gefällte Schwefelzink läfst sich bekanntlich schlecht filtrieren u. auswaschen. Durch folgendes Verf. lassen sich diese Schwierigkeiten vermeiden. Die Zinklsg. wird vorsichtig mit NH_3 versetzt, und wenn der Nd. entstanden ist, nur noch die eben zur Lsg. des Nd. notwendige Menge NH_3 hinzugefügt. Dann wird sehr langsam H_2S eingeleitet und damit aufgehört, sobald das Schwefelzink ausgefällt ist. Dieser Punkt wird ermittelt, indem man, sobald der Nd. sich nicht mehr vermehrt, einige Tropfen der Fl. mit Eisensulfat versetzt. Sobald die geringsten Mengen von freiem H_2S in der Fl. vorhanden sind, bildet sich schwarzes Schwefeleisen. Bekanntlich entsteht das Schwefeleisen erst dann, wenn das Zinksulfid vollkommen gebildet ist. Arbeitet man in dieser Weise unter Vermeidung eines jeden Reagensüberschusses, so bietet das Filtrieren und Auswaschen des Nd. keinerlei Schwierigkeiten. Schneller erfolgen diese Operationen mit warmen Fll. — Die Ggw. grofser Mengen fremder Substanzen in der Lsg. stört das Verf. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1151—52. [24/5.*].) HESSE.

Technische Chemie.

Léon Lémal, *Untersuchungen über die Färbung von Gläsern durch direktes Eindringen von Metallen oder Metallsalzen.* Man kann Glas direkt färben und auf demselben Zeichnungen hervorrufen, indem man Metalle oder färbende Oxyde in das Glas eindringen läfst durch Verff., welche der Cementation analog sind. Bringt man auf ein Glas ein Ag-Salz u. erhitzt auf 500—550°, so zeigt das Glas nach dem Ab-

kühlen und Abwaschen des überschüssigen Salzes, je nach der Zus. des Glases, eine gelbe bis orangerote Farbe. Gewöhnliches Glas wird hellgelb gefärbt, ein Glas, welches folgende Zus. zeigt: 100 Sand, 40 Kalk, 30 Kochsalz, 34 Na-Sulfat, 5 Na-Carbonat, 0,5 Arsenik, 3 Thonerde und 1,5 Kohle, wird bei Anwendung eines Gemenges von 10 g Schwefelsilber u. 100 g Oker als Farbstoff orangerot gefärbt. Die Menge des Ag-Salzes kann sehr klein sein, die entstehende Färbung ist bei gleicher Erhitzungsdauer der angewandten Menge des Ag-Salzes proportional. Die Färbung dringt um so tiefer ein, je länger erhitzt wird. — Die auf diese Weise gefärbten Gläser zeigen Dichroismus; im durchscheinenden Licht sind sie gelb, im reflektierten Licht zeigen sie eine gelbgrüne bis blauviolette Fluoreszenz. Sicher wird der Dichroismus erzeugt, wenn die Silberkomposition mit einigen Körnchen Kupferpulver vermischt wird, welches aus dem Sulfat durch Reduktion mit Zn gewonnen wird.

Ein photographisches Cliché läfst, wenn es auf eine durch Cu_2O rotgefärbte Glasplatte angebracht und die Platte erhitzt wird, sein Bild zurück. Im durchfallenden Licht ist dieses Bild, da die gelbe Farbe durch die rote verdeckt wird, unsichtbar, im reflektierten Licht ist das dichroitische Bild schön sichtbar. Infolgedessen hat Vf. mit gefärbten Gläsern Verss. angestellt und hat gefunden, dafs alle Gläser, mit Ausnahme der durch Manganoxyd rosa gefärbten Gläser durchdrungen werden. — Ähnliche Resultate wie mit Ag werden auch bei Anwendung von Au, Cu und Fe erhalten.

Armand Gautier macht zu der vorstehenden Arbeit die Bemerkung, dafs er gemeinsam mit **Hélier** schon 1896 dieses Eindringen von Ag in Glas bei 450° beobachtet habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1097—99. [17/5.*].) Hesse.

Max H. Wickhorst, *Fabrikation von Phosphorbronze.* Phosphorbronze enthält P in der Höhe von wenigen $^1/_{100}$% bis über 1%. P soll hauptsächlich desoxydierend auf das Metall einwirken und wird der Bronze teils in Substanz, teils in Form einer P-reichen Legierung zugesetzt, welche in Amerika „Hardener" genannt wird. Letzterer enthält 6% P und Cu und Sn im Verhältnis 8 : 1. — Zur Darst. des Härters werden 90 Teile Cu in einem Tiegel Nr. 70 im Kohlefeuer geschm., 11 Tle. Sn zugefügt, darauf der Tiegel erhitzt, vom Feuer genommen und 7 Tle. P zugesetzt. Um dieses gefahrlos bewirken zu können, trägt man 7 Tle. P in eine verd. $CuSO_4$-Lsg. ein, wodurch der P mit Cu überzogen wird. Der verkupferte P wird in flachen Deckelkästen getrocknet, welche eine 2 Zoll hohe Schicht W. enthalten, über die ein galvanisiertes Drahtnetz gespannt ist, das mit Filtrierpapier belegt ist. Nach dem Trocknen wird der P nach und nach durch geeignete Vorrichtungen in die Cu-Sn-Legierung eingetragen und letztere dann in 1 × 3 × 4 zöllige Platten gegossen. — Die fertige P-Bronze enthält:

Cu	Sn	Pb	P
79,7%	10,0%	10,0%	0,3%.

Cu wird im Kohlefeuer geschm., Sn und Pb zugefügt und endlich die berechnete Menge Härter. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 393—95. Mai. [März.] Aurora. Illinois.) Hefelmann.

L. Rürup, *Über das Schmelzen von Aluminium.* Für Artikel, welche aus gegossenem Aluminium bestehen, welches nicht überschmiedet oder gewalzt werden soll, kann das Metall im Graphittiegel umgeschmolzen werden. Hierbei wird allerdings nach dem Giefsen in der Form ein bedeutendes „Sacken" beobachtet. Diesem Übelstand kann man durch Zusatz von ca. 20 g Stangenphosphor auf 20 kg Metall abhelfen. So hergestellte Artikel lassen sich aber weder walzen, noch schmieden. Für walzbare oder schmiedbare Prodd. mufs das Metall bei nicht zu hoher Temperatur im Eisentiegel eingeschmolzen werden. Man läfst dann den Tiegel einen Augenblick

stehen und gießt Rüböl auf die Oberfläche des Metalls, wodurch dieselbe spiegelblank wird. Nach dem Verbrennen des Öls wird das fl. Metall in dünnem Strahl in die Form eingegossen und in dem Maße, als es „sackt", nachgefüllt. Die auf solche Art hergestellten Blöcke lassen sich gut walzen u. schmieden. (Chem.-Ztg. **21.** 415. 26/5.) MEYER.

W. **Bartoš**, *Über die Zusammensetzung der Zuckerrübe in verschiedenen Perioden ihrer Vegetation.* Vf. bringt in dem vorliegenden Aufsatz die Resultate der Rübenuntersuchungen des ersten Vegetationsjahres mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerverteilung in der Richtung der Vertikalaxe. Aus den interessanten Resultaten wollen wir hervorheben, daß Vf. die Stelle des höchsten Zuckergehaltes bei unreifen Rüben unmittelbar unter dem Kopfe fand, und daß mit dem Reifwerden diese Stelle vom Kopfe nach unten gegen die Wurzelspitze sinkt. Die weiteren Unterss. erstrecken sich auf die Verteilung der Trockensubstanz, Asche und des Marks, sowie auf die Verteilung des Reinheitsquotienten des ausgepreßten Saftes. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21.** 503—13. DOBROWITZ.) HAEFCKE.

J. H. H. **Hülsmann**, *Einige Mitteilungen betreffend die Kartoffelmehl- und Traubenzuckerfabrikation.* Eine kurze Beschreibung der heute üblichen Fabrikation von Kartoffelstärke und Stärkezucker. (Maandbl. natuurw. **21.** 27—33. 15/4.) MUHLERT.

Ernest Barillot, *Über die Denaturierung von Alkohol.* Vf. bespricht das in der Schweiz übliche Verf. zum Denaturieren des A. mittels Acetonöl. Dieselben bestehen aus Benzol- und Paraffin-KW-stoffen und Ketonen. Da die letzteren zum größten Teil durch Na-Disulfit ausgefällt werden können, so genügt es, das Filtrat dieses Nd. zu fraktionieren, um ca. 70% brauchbaren A. wieder zu gewinnen. Geringe Mengen der Ketone bleiben zurück, und kann man durch Nachweis derselben einen event. Betrug aufdecken, aber ein solcher Gehalt von ca. 0,05—0,01% Ketone läßt sich durch Jod oder Brom in alkal. Lsg. leicht entfernen. Die Methode ist also illusorisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1163—64. [24/5.*].) HESSE.

Viktor Tobisch, *Analyse eines dunklen Bieres aus der Brauerei „Fohrenburg" in Bludenz (Vorarlberg).* Die Analyse des nach Geschmack und Aussehen dem bayrischen Landbier nahestehenden Bieres besitzt nur lokales Interesse. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11.** 155—56. 23/5. Innsbruck. Lab. für angew. med. Chem. Innsbruck.) HEFELMANN.

C. **Raimondi**, *Über die Teerfarbstoffe insbesondere über die Bordeaux und Vinoline des Handels, welche zur künstlichen Färbung des Weins verwendet werden.* (Zweite kritische Mitteilung mit neuen Experimentaluntersuchungen.) Der Zusatz gewisser Teerfarbstoffe zum Wein wurde früher schon deshalb für schädlich gehalten, weil diese Prodd. Arsen enthielten. Vf. weist an Bordeaux B., R. u. 3 R., Ponceau und Biebrichrot, sowie an den unter den Namen α- u. β-Vinolin bekannten Gemengen nach, daß diese Farbstoffe heutzutage kein Arsen mehr enthalten, aber auch solche Farbstoffe, die noch Spuren von Arsen enthalten, können nicht als gefährlich bezeichnet werden, da die Mengen von Arsen, die in den Wein gelangen, viel zu geringe sind, um schaden zu können. Wenn Vf. auch für Recht erkennt, daß der mißbräuchliche Zusatz von Teerfarben oder Farbsäften aus verschiedenen Früchten zum Wein unterdrückt wird, so hält er es demnach für falsch, die Fabrikation und den Handel des sog. Enocianins Carpenè, eines Farbstoffes, der aus Weintrestern oder verdorbenem Wein gewonnen wird, zu untersagen. (L'Orosi **20.** 1—7. Januar. Siena. Univ.-Lab. f. experimentelle Pharmakologie.) FROMM.

Charles Platt, *Der normale Urin.* Durch die wenig zuverlässigen Angaben über die Zus. des normalen Urins in den Lehrbüchern veranlaßt, hat Vf. jahrelang alle analytischen Befunde gesammelt und nach Alter, Geschlecht und Gesundheits-

zustand der Individuen geordnet. Normaler Urin zeigt: hellbernsteingelbe bis strohgelbe Farbe; klares Aussehen oder einen schwachen Schleimschleier; aromatischen Geruch; saure Rk. (2—4 g Oxals. entspr., auf die 24-stündige Menge berechnet); D^{15}. 1,015—1,025 bei Erwachsenen (im Mittel beim Mann 1,020, beim Weibe 1,018); 24stündige Menge 1100—1600 ccm (im Mittel beim Mann 1450 ccm, d. h. 22 ccm pro Kilogramm Körpergewicht, 1250 ccm beim Weibe).

	Normaler Urin Gramme	Mittelwerte für Erwachsene — Mann: Gramme in 24-stünd. Urin	Mann: Gramme pro Kilogr. Körpergewicht	Weib: Gramme in 24-stünd. Urin
Feste Stoffe	45,0 —65,0	60,0	0,91	51,0
Harnstoff	20,0 —50,0	34,0	0,51	30,0
Harnsäure	0,3 — 0,8	0,6	0,009	0,5
Kreatinin	0,4 — 1,3	0,9	0,014	0,8
Hippursäure	0,4 — 1,0	0,7	0,010	0,6
Xanthin, Sarcin etc.	0,001— 0,010	0,005	—	—
Oxalsäure	0,020— 0,030	0,025	—	—
Glycerinphosphorsäure	0,010— 0,020	0,015	—	—
Propions., Valerians., Caprons., Butters.	0,008— 0,080	0,040	—	—
Phenol, Kresol etc.	0,005— 0,020	0,010	—	—
SO_3 in Ätherschwefelss.	0,090— 0,500	0,250	—	—
Indoxylschwefels. als Indigo ber.	0,005— 0,019	0,008	—	—
Rhodanwasserstoffs.	0,001— 0,008	0,004	—	—
p-Oxyphenylessigs., p-Oxyphenylpropions., Dioxyphenylessigs. und p-Oxyphenylglykols.	0,010— 0,030	0,020	—	—
Gallensalze	0,0 — 0,010	0,008	—	—
Kohlehydrate[1])	0,014— 0,075	0,044	—	—
Verschiedene Körper[2])	Spuren	Sp.	Sp.	Sp.
Chlor	5,0 —10,0	7,3	0,110	6,0
P_2O_5	2,0 — 3,5	3,0	0,045	2,5
SO_3	1,5 — 3,0	2,2	0,033	1,9
K_2O	2,5 — 3,5	3,0	0,045	2,8
Na_2O	4,0 — 6,0	4,5	0,068	4,0
NH_3	0,5 — 0,8	0,72	0,010	0,6
CaO	0,2 — 0,4	0,30	0,0045	0,28
MgO	0,3 — 0,5	0,40	0,0066	0,35
Fe	0,001— 0,010	0,007	—	—
SiO_2, CO_2, H_2O_2, Nitrate, Nitrite, Mn, Cu	Spuren	Sp.	Sp.	Sp.

Gase im normalen Urin.

	In 100 Vol. Gas Kubikzentimeter	In 1 l Urin Kubikzentimeter
CO_2	65,40	15,957
O	2,74	0,658
N	31,86	7,775

[1]) Das Reduktionsvermögen des normalen Urins entspricht im Mittel 0,3% Glykose.

[2]) Fleischmilchs., Bernsteins., Glykurons., Oxalurs., Urorubinogen, Urorubin, GIACOSA's Pigment, Skatoxylschwefels. (oft in beträchtlichen Mengen), Skatoxylglykurons.; Nephrozymase, Pepsin und andere Fermente; Pseudoxanthin, Paraxanthin, Heteroxanthin, Guanin, Adenin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Protokatechus. etc.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 382—84. Mai [18/3.] Philadelphia. Chem. Lab. d. HAHNEMANN Med. Coll.) HEFELMANN.

A. Rosenstiehl, *Über die Löslichkeit des roten Farbstoffs der Weine und über die Sterilisation der Obstmoste.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 523—29. 20/5. — C. **97.** I. 829.) HESSE.

P. Cazeneuve, *Über das lösliche, oxydierende Ferment, welches das Brechen der Weine bewirkt.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 529—35. 20/5. — C. **97.** I. 727. 1097.) HESSE.

H. Amsel, *Über feste u. flüssige Sikkative* (Forts. v. **97.** I. 1188). Die Ammoniakrk. lieferte dem Vf. keinen sicheren Anhalt für Ggw. von freiem Harz, da selbst beim Schütteln mit $2^1/_2{}^0/_0$ig. NH_3 nahezu harzfreie Präparate starke Ammoniak-Seifenbildung lieferten. Auf Grund der in Tabelle angeschlossenen Untersuchungsresultate bezeichnet Vf. 1, 6, 7 als vollkommen rein, d. h. als solche, die kaum noch ungebundenes Harz enthalten; Nr. 11 besteht zum größeren Teil aus freiem Harz und ist, wenn nicht als gefälscht, so doch als minderwertig zu bezeichnen. Nr. 10 enthält nur in Chlf. unl. fettsaure Metalloxyde, scheinbar stearin-palmitinsaures Mn und ist, da in Leinöl ebenfalls unl. (nach WEGER), unbrauchbar. Die übrigen Präparate können als nahezu reine harz-, bezw. ölsaure Metalloxyde angesehen werden. Bei Nr. 7 wäre nach der niederen Säurezahl ein ölsaures Metalloxyd u. bei 1 nach der ungewöhnlich hohen Säurezahl harzsaures Metalloxyd zu vermuten. Verss. des Vf.'s, in diesen Proben Öls. u. Harzs. nach dem Vf. von LANDIN (Chem.-Ztg. **1897.** 25; C. **97.** I. 270) zu bestimmen, lieferten keine befriedigenden Resultate. Nähere Angaben hierüber sollen später folgen, ebenso über den Wert der untersuchten Sikkative für Firnisfabrikation.

	Löslichkeit			Gesamtmenge der Metalle. Prozente	Mineralstoffe	
	Chloroform	Alkohol. Prozente	Aceton. Prozente		In Chlf. unl. Prozente	Einzelne Bestandteile. Prozente
1. Mn-Oleat, gefällt . .	Völlig l.	40,8	—	7,6	0	Mn 6,03 Ca 1,6
2. Mn-Extrakt	Fast völlig l.	50	—	5,6	0	Mn 3,9 Ca 1,7
3. Mn-Pb-Präparat . . .	„	40,5	54	12,2	0	Pb 10,2 Mn 1,3 Ca 0,9
4. Mn-Präparat in Stücken	„	48,6	—	14,3	0	Pb 12,8 Mn 0,9 Ca 0,5
5. Mn-Oleat	„	35,4	34	5,4	0	Mn 3,6 Ca 1,8
6. Mn, harzsaures . . .	Völlig l.	53	23	5,36	0	Mn 5,36
7. Pb, harzsaures . . .	„	36,5	28,6	18,6	0	Pb 18,6
8. Mn, harzsaures . . .	Fast völlig l.	—	—	5,8	0	Mn 5,4 Ca 0,4
9. Pb, harzsaures . . .	Völlig l.	—	—	17,4	0	Pb 17,4
10. Mn, fettsaures . . .	Etwa $15^0/_0$	—	11,5	7,35	7,35	Mn 7,35
11. Firnispräparat . . .	Völlig l.	78,5	70,6	7,5	7,5	Pb 5,6 Mn 1,9 Ca } Spuren Mg }

Durch Lösen dieser untersuchten Sikkative in h. Terpentinöl bis zur Sättigung und Ermittelung der Säurezahl in dem so erhaltenen flüssigen Sikkativ fand Vf., daſs schon dieser Wert entscheiden läſst, ob ein flüssiges Sikkativ harzsaure oder ölsaure Metalloxyde enthält. Durch Trocknen einer gewogenen Menge in flachen Porzellanschälchen bei 150° wird das Terpentinöl bestimmt. Die Titration in etwa 2 g des flüssigen Sikkativs nach Zusatz von A. und Phenolphtaleïn mit $^1/_2$ N.-KOH-Lsg. ausgeführt. Oleate zeigen sich schon dadurch an, das nach 2—3 Tropfen KOH vorübergehend Rotfärbung auftritt, während bei Resinaten dieselbe erst kurz vor Beendigung der Titration vorübergehend erscheint. Es ergab sich:

Siccativ aus:	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.	Nr. 7.
Terpentinöl, Prozente	61,1	59,6	66,1	58	65,3	70	65
Metalloxyde, Prozente	4	3	5,8	6,4	2,9	3,5	7,6
Säurezahl des Nichtflüchtigen .	45	86	83	61	27	53	26

Siccativ aus:	Nr. 8.	Nr. 9.	Nr. 10.	Nr. 11.	Nr. 12.	Nr. 13.
Terpentinöl, Prozente.	60,2	71	90	69	59,7	58,8
Metalloxyde, Prozente	4,4	5,6	1,12	2,9	3,02	2
Säurezahl der Nichtflüchtigen .	100	93	2	115	50	100

Nr. 12 u. 13 waren fertige flüssige Sikkative aus dem Handel. Nr. 13 enthielt hauptsächlich harzsaures CaO (1,2% CaO), das damit versetzte Leinöl trocknet schnell

Säurezahl in Alkohol	Säurezahl in Chloroform	Verseifungszahl	Rk. mit NH_3 in:			Wasser bei 90—95° Prozente
			10%ig.	7,5 bis $2^1/_2$%	1%ig. Lsg. Seifenbildung	
43	131	175	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Keine	6,7
97	108	160	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Ganz schwach	4,9
65	97	147	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Schwach	6
65	97	146	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Ganz schwach	0
16	80	168	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Schwach	3,7
68	101	121	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	„	33,3
22	21	116	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Kaum	20,4
106	119	140	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Ganz schwach	1,4
74	94	139	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	„	2,3
15	50	159	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	„	1,2
132	147	147	Reichliche Seifenbildung	Reichliche Seifenbildung	Stark	0,2

an, bleibt indes noch nach drei Tagen klebrig. Auffallend ist die geringe Löslichkeit von 6, 9, 10, 11 in Terpentinöl. 10 wurde von h. Terpentinöl zu 20% gelöst, beim Erkalten jedoch wieder abgeschieden. (Z. Angew. Ch. **1897**. 344—47. 1/6. Lab. des Deutschen Malerbundes. Kiel.) SCHMITZ-DUMONT.

Henri Schmid, *Das Ätzen des fertigen Paranitranilinrotes.* Während sich die direkt färbenden Azofarbstoffe mit Hilfe von Zinnsalz leicht weifs ätzen lassen, gelang dies bisher bei den auf der Faser unl. erzeugten Azofarben, speziell dem Paranitranilinrot nicht. Infolge ihrer Unlöslichkeit werden sie zu schwer von dem Reduktionsmittel angegriffen. Diesem Übelstand wird abgeholfen, wenn man der Zinnätze Substanzen zusetzt, welche das Paranitranilinrot zu lösen vermögen, so z. B. Glycerin und Glyceride organischer SS., Chlorhydrine, Lävulins., Diäthylweins., Citronens.-triäthylester und verwandte Körper. Die mit der Zinnätze bedruckte Ware wird im Mather-Platt 5—7 Minuten gedämpft, dann durch verd. Salzs. passiert, um das Zinn und die Reduktionsprodd. abzuziehen, und schliefslich durch eine angesäuerte Chlorkalklsg. gezogen. Das Chloren bewirkt aufser dem Bleichen des Weifs auch ein Schönen des Rot. Um bunt zu ätzen fügt man der Weifsätze (Azorongeant PN der Farbwerke MEISTER LUCIUS und BRÜNING) Farbstoffe hinzu, welche durch das Zinn fixierbar sind, z. B. Kreuzbeeren, Gallocyanin, Gallaminblau etc. Wichtig ist, dafs sich bei diesem Ätzverfahren auch Anilinschwarz mit den übrigen Illuminationsfarben combinieren läfst.

Für Naphtylaminbordeaux ist der Azorongeant PN leider nicht anwendbar. Dasselbe läfst sich dagegen durch Oxydation, durch eine energische Chlorat-Prussiatätze weifs zu ätzen, während das Paranitranilinrot der Oxydation sehr gut widersteht. Dagegen ist die neue Weifsätze mit Erfolg anwendbar bei Metanitranilinorange, Nitrophenetidinroth und Dianisidinblau. (Färberzeitung **8**. 149—52.) MUHLERT.

Joh. Spady, *Über das Färben von Türkischrot in Rufsland.* Es ist allgemein die Meinung verbreitet, dafs die Türkischrotfärberei auch nach Rufsland auf dem Umwege über die Türkei, Griechenland und Südfrankreich gelangt sei. Das ist jedoch nur teilweise richtig. Nach Kasan, Astrachan und dem Gouvernement Wjatka wurde die Türkischrotfärberei schon im vorigen Jahrhundert von bucharischen Meistern eingeführt. Im Jahre 1811 bereits veröffentlichte JOHANN WUTIG, Adjunkt für Chemie an der Universität Kasan, eine gründliche Arbeit: „Über die Fabrikation des Burlats bei den Bucharen und Persern. Vf. giebt dann eine Beschreibung des heute in Rufsland üblichen Verf. der Türkischrotfärberei, die jedoch wohl nur den Spezialisten interessieren dürfte. (Färberzeitung **8**. 152—53.) MUHLERT.

Thomas Wardle und **J. Carter Bell**, *Über die Verfälschung der Seide durch Beschwerung.* Es hat in den letzten Jahrzehnten die Beschwerung der Seide durch Mineralstoffe und andere Substanzen einen ungeheuern Umfang angenommen, da es jetzt gelingt, Seide bis auf das Zehnfache ihres ursprünglichen Gewichtes zu beschweren. Hauptsächlich dienen Zinnsalze zur Beschwerung. Das Zinnchlorid giebt mit den Gerbstoffen, namentlich des Catechu und dem Fibroin der Seide eine unl. Verb. Die Menge der aufzunehmenden Fremdstoffe wird noch vermehrt, wenn man die Seide vorher mit Ferrisulfat und Ferrocyankalium behandelt. Solche Seide läfst sich nur in schwarz herstellen. Eine äufserst starke Beschwerung der Seide wird aber auch durch die Anwendung von Pinksalz, $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, bewirkt, und die so beschwerte Seide läfst sich beliebig färben. Zuerst kommt die Seide in das Pinksalzbad, darauf in Seife. Aber da auch die Seife zu teuer war u. noch nicht genügende Beschwerung bewirkt, wurde sie durch Natriumphosphat und zuletzt durch Wasserglas ersetzt, welches nach dem Natriumphosphat angewandt wird. Daher wird das Gewicht der Seide vermehrt, vor allem aber wird ihr Volum vergröfsert, so dafs man

weit weniger Seide zur Herstellung der gleichen Fläche gebraucht. Das Beschwerungsmittel ist auch hier mit der Seide chemisch verbunden. Es gelingt nicht, durch das Auge, Gefühl oder den Geschmack die Verfälschung direkt nachzuweisen. Am Licht tritt schnell Zers. ein, und das Gewebe zerfällt. Beim Erhitzen brennt sehr stark beschwerte Seide nicht, sondern verkohlt und hinterläfst schliefslich ein Skelett von Zinns., das wie ein Glühstrumpf die Bunsenflamme leuchtend macht. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 297—303. [30/4.*]. Manchester Section [2/4.*].) BODLÄNDER.

J. Carter Bell, *Seidenverfälschung.* Seide, die 80—90% Fremdstoffe enthält, brennt nicht mit heller Flamme. Manche um 300—400% beschwerte Seiden aber sind sogar selbstentzündlich, namentlich schwarze Seiden, die viel Katechu u. Eisensalze enthalten. Natürliche Seide enthält etwa 0,5% Asche, Tussahseide im rohen Zustande bis 8%, nach Behandlung mit A. und darauf mit verd. Schwefels. hinterläfst aber auch Tussahseide nur 0,5%. Der Gehalt an reiner Seide in den Präparaten wird am besten durch die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL ermittelt. Als Normalzahl für reine ausgekochte u. bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Seide ist 18% Stickstoff anzusehen. „Seide" die nach dem Stickstoffgehalt nur 12% reine Seide enthielt, hinterliefs 42,9% Asche. Es wurden aber auch 52,4% Asche in einer gelbroten Seide mit 43% Gehalt an reiner Seide gefunden. Die Verfälschungen der Seide sind in allen Farben etwa gleich grofs. Reine Seide enthält etwa 5% W.; die verfälschten Sorten 5—10%. — Tussahseide l. sich nicht in Zinkchloridlsg. von 45° Bé. und kann durch eine Minute dauerndes Kochen mit der Lsg. von der gewöhnlichen Seide befreit u. so bestimmt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 303—4. 30/4. Manchester Section [2/4*.].) BODLÄNDER.

Bibliographie.

Arth, G., Recueil des Procédés de dosage pour l'analyse des Combustibles, des Minerais de Fer, des Fontes des Aciers et des Fers. Paris 1897. 8. III et 313 pg. av. 61 figures. toile. Mark 6,80.

Bailey, G. H., First Stage inorganic Chemistry. Edited by W. BRIGGS. London 1897. 8. VIII and 210 pg. with illustrations. cloth. Mark 2,20.

Basin, J., Leçons de Chimie. Metaux. 2. édition. Paris 1897. 8. 251 pg. av. figures.

Bendixen, N., Analytisk Handbog for Bryggere, Sprit- og Gaefabrikanter. Kjöbenhavn 1897. 8. 84 SS. Mark 3,50.

Blomstrand, C. W., Kort Lärobok i oorganisk Kemi. 4., omarbetade upplaga. Lund 1897. 8. VIII u. 267 SS. Gebunden. Mark 3,60.

Bonacini, C., La Fotografia dei Colori. Trattato teorico-pratico. Milano 1897. 8. 445 pg. c. figure. Mark 10,50.

Chevallier, A., et Baudrimont, E., Dictionnaire des Altérations et Falsifications des Substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales, avec l'indication des moyens de les reconnaître. 7. édition, par L. HERET. Volume II. Paris 1897. gr. in-8. av. figures.

Prix aux souscripteurs antérieurs au 30. Septembre 1895 Mark 4,30, aux autres souscripteurs Mark 8,30. — Prix de l'ouvrage complet. 2 volumes, 1895—97. av. 328 figures Mark 31.

Clarke, F. W., The Constants of Nature. Part V. A recalculation of the Atomic Weights. New edition, revised and enlarged. Washington (Smithsonian Inst.) 1897. roy. 8. VI and 370 pg. Mark 10.

Cohen, J. B., The Air of Towns. Washington 1896. 8. 41 pg. with 21 plates. Mark 3.

Colson, R., La Plaque photographique. Propriétés; le Visible; l'Invisible. Paris 1897. 8. IV et 165 pg. av. 5 planches (1 coloriée). toile. Mark 4,30.

Dacónto, S., Analisi chimiche delle Urine, con un' appendice sull' esame delle Latte e dei Calcari urinari. Milano 1897. 8. 76 pg. Mark 2.

Durand-Claye, C. L., Deróme et Feret, R., Chimie appliqué à l'Art de l'Ingénieur. 2 parties (1: Analyse chimique des Matériaux de construction. II: Etude speciale des Matériaux d'aggregation des Maçonneries). Paris 1897. gr. in-8. av. figures. Mark 12,50.

Engel, T., Die wichtigsten Gesteinsarten der Erde. Zugleich eine Einführung in d. Geologie. Ravensburg 1897. gr. 8. Mit zahlreichen Abbildungen. Mark 4,80.

Eschenbacher, A., Die Feuerwerkerei oder die Fabrikation der Feuerwerkskörper. 3., sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1897. VIII u. 271 SS. Mit 51 Abbildungen. Mark 4.

Fajans, L., Einführung in die Praxis der Fettindustrie. Wien 1897. 8. Mit 23 Abbildungen. Mark 2.

Ferreira da Silva, A. J., Tratado de Chimica elementar. 2. ediçao, revista e correcta. Tomo I: Chimica mineral. Porto 1895. gr. in-8. XIV et 552 pg. av. figures. Mark 10.

Fisher, W. W., Class-book of elementary Chemistry. 4. edition, revised. Oxford 1897. 8. 288 pg. with 60 engravings. cloth. Mark 4,70.

Friedheim, C., Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, unter Berücksichtigung von Mafsanalyse, Gasanalyse u. Elektrolyse. 5., gänzlich umgearbeitete Auflage des RAMMELSBERG'schen Leitfadens. Berlin 1897. 8. XV u. 515 pg. m. 36 Holzschnitten u. 1 Tabelle. Mark 10.

Guareschi, J., Einführung in das Studium der Alkaloide, mit besonderer Berücksichtigung der vegetabilischen Alkaloide und der Ptomaine. In deutscher Bearbeitung herausgegeben von H. KUNZ-KRAUSE. 2. Hälfte. Berlin 1897. 4. SS. 305—657. Mark 18.
Das jetzt vollständige Werk, 664 SS., Mark 36.

Huguet, R., Traité de Chimie minérale, médicale et pharmaceutique. 2. édition. Paris 1897. gr. in-8. 1000 pg. av. 428 figures. Mark 12,50.

Jettel, W., Die Zündwaren-Fabrikation nach dem heutigen Standpunkte. Wien 1897. gr. 8. 320 SS. Mit 78 Abbildungen. Mark 10.

Joannis, A., Cours élémentaire de Chimie, professé à la Faculté des Sciences de Paris. (4 fascicules.) Fascic. II: Métaux. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 1,30.

Jones, C., Course of elementary Experiments for Students of practical inorganic Chemistry. London 1897. 8. 174 pg. cloth. Mark 2,70.

Katzenstein, W., Die deutsche Zuckerindustrie und Zuckerbesteuerung, in ihrer geschichtlichen Entw. dargestellt. Berlin 1897. gr. 8. VIII u. 218 SS. Mark 3.

Berichtigung zu Band **97**. I.

Durch ein Versehen bei der Drucklegung ist im Registerhefte des Bandes **97**. I. S. 1376 das früher geltende Verzeichnis der „Abkürzungen im Texte" nochmals abgedruckt. Dieses wolle man gefälligst streichen, da allein das dem 1. Hefte desselben Bandes vor S. 1 vorgedruckte Geltung hat. — Aufserdem ist folgendes zu berichtigen:

97. I. S. 1378 Sp. 2 statt: 99510 lies 90510.

S. 1271 Sp. 1. Z. 6—8 v. o.:

Busch (M.) und **Ridder (H.)** etc. zu schalten nach Z. 38 v. o.:

Busch (M.) und **Rast (A.)**.

Schlufs der Redaktion: den 21. Juni 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 2. 14. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Haagn, *Über den inneren Widerstand galvanischer Zellen.* Wie man in der WHEATSTONE'schen Brücke zwei Kondensatoren miteinander vergleichen kann, wenn man das Verhältnis der Widerstände des dritten und vierten Zweiges der Brücke kennt, kann man auch bei bekanntem Verhältnis der Kondensatoren das der Widerstände bestimmen. Dies Prinzip wurde zur Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen benutzt. Die Resultate stimmen mit den nach der Methode von KOHLRAUSCH ermittelten gut überein. Bei grofser Polarisationskapazität können die Zellen sowohl offen als während der Elektrolyse untersucht werden. Wenn das Tonminimum nicht mehr gut ist, mufs eine Polarisationskapazität, eventuell aus Aluminiumplatten im Vergleichswiderstande eingeschaltet werden. Im Gegensatz zu den Versuchen von STREINTZ ergab sich, das die inneren Widerstände galvanischer Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse von der Stromstärke, resp. Stromdichte unabhängig sind. Bei Akkumulatoren nimmt der Widerstand während der Entladung zu, weil die Konzentration des Schwefels sich ändert, und weil an den Elektroden durch Bildung des Bleisulfates die metallische Leitung erschwert wird. Wenn der innere Widerstand $^1/_{100}$ Ohm übersteigt, ist seine Bestimmung nach der angegebenen Methode bei gleichzeitiger Elektrolyse leicht und sicher. (Z. physik. Ch. **23**. 97—122. 11/6 Göttingen. Instit. für physik. Chem. und Elektrochem.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs. (V).* In Ergänzung des Referats C. **97**. I. 1087 mögen in den folgenden Tabellen die wichtigsten Konstanten des dort angedeuteten Beobachtungsmaterials zusammengestellt werden. Tabelle I. enthält in Spalte 1 den Namen der untersuchten Verb., 2 die empirische Formel, 3 die D^t_4. bei der in 4 angegebenen Temperatur t, 5 die nach der Formel $\frac{(n^2-1)\cdot P}{(n^2+2)\cdot d^t_4}$ berechnete Molekularrefraktion u. in 6 die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$. — Tabelle II. bringt analog die Molekularrefraktion u. Molekulardispersion für einige in Lsg. untersuchte feste Substanzen.

Tabelle I.

Name der Substanz	Formel	D^t_4	t	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{M}_\gamma$
Salpetersäure	HNO_3	1,51278	18,5	10,003	0,338
Hydrazin	N_2H_4	1,0065	22,3	8,867	0,266
Methylnitramin	$CH_4N_2O_2$	1,2433	48,6	16,79	0,76
Isocyantetrabromid	$C_2N_2Br_4$	2,6796	55,0	50,42	2,76
as. Dimethylhydrazin	$C_2H_8N_2$	0,7914	22,3	18,68	0,60
Dimethylnitramin	$C_2H_6N_2O_2$	1,1090	72,3	21,65	0,95
Dimethylformamid	C_3H_7NO	0,9484	22,4	19,86	0,65
Dimethylchlorformamid	C_3H_6NOCl	1,1657	22,1	24,88	0,77
Äthylmethylnitramin	$C_3H_8N_2O_2$	1,0972	19,2	25,82	1,07
Thiophen	C_4H_4S	1,0664	18,5	24,33	1,08
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	0,8362	20,5	28,51	0,88
Acetimidoäthyläther	C_4H_9NO	0,8729	18,8	24,35	0,64
Dimethylacetamid	C_4H_9NO	0,9409	22,5	24,23	0,74

Name der Substanz	Formel	D^t_4	t	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{M}_\gamma$
Tertiäres Butylamin	$C_4H_{11}N$	0,6978	18,0	24,20	0,64
Pyrazin	$C_4H_4N_2$	1,0311	60,9	22,64	1,15
Pyridazin	$C_4H_4N_2$	1,1035	23,5	22,15	0,99
Dimethylfurazan	$C_4H_6N_2O$	1,0495	18,9	23,98	0,66
Methylnitrocarbamins. Äthyl . .	$C_4H_8N_2O_4$	1,2288	23,0	32,26	1,13
Norm. Butylnitramin	$C_4H_{10}N_2O_2$	1,0579	23,0	30,57	1,13
Sek. Butylnitramin	$C_4H_{10}N_2O_2$	1,0566	21,9	30,48	1,10
Norm. Butylmethylamin . . .	$C_5H_{13}N$	0,7363	18,1	28,76	0,76
Propionimidoäthyläther	$C_5H_{11}NO$	0,8707	16,9	28,76	0,75
Imidokohlensäureäthyläther . .	$C_5H_{11}NO_2$	0,9637	18,2	30,53	0,77
Methylpyrazin	$C_5H_6N_2$	1,0302	18,7	27,14	1,35
Äthylmethylfurazan	$C_5H_8N_2O_2$	1,0180	18,8	28,57	0,77
As. norm. Butylmethylhydrazin .	$C_5H_{14}N_2$	0,8040	21,3	32,50	0,92
Nitropiperidin	$C_5H_{10}N_2O_2$	1,1519	26,4	32,93	1,26
Norm. Butylmethylnitramin . .	$C_5H_{12}N_2O_2$	1,0323	14,5	35,05	1,30
Isobutylmethylnitramin	$C_5H_{12}N_2O_2$	1,0211	22,5	35,14	1,31
Nitrosoäthylurethan	$C_5H_{10}N_2O_3$	1,0314	24,0	36,33	—
m-Bromnitrobenzol	$C_6H_4NO_2Br$	1,7036	20,1	40,45	2,36
Propylpropylidenamin	$C_6H_{13}N$	0,7604	17,5	32,44	0,93
Norm. butylcarbamins. Methyl .	$C_6H_{13}NO_2$	0,9689	23,3	34,85	0,90
Sek. butylcarbamins. Methyl . .	$C_6H_{13}NO_2$	0,9651	24,9	34,80	0,88
Isobutylcarbamins. Methyl . . .	$C_6H_{13}NO_2$	0,9651	21,6	34,89	0,90
Dimethyloxamins. Äthyl . . .	$C_6H_{11}NO_3$	1,0735	22,5	35,70	1,06
Norm. Butyläthylenamidin . . .	$C_6H_{12}N_2$	0,9641	17,0	33,42	1,06
Dimethylketazin	$C_6H_{12}N_2$	0,8381	24,5	35,98	1,41
Norm.butylnitrocarbamins.Methyl	$C_6H_{12}N_2O_4$	1,1396	22,0	41,39	1,35
Sek. butylnitrocarbamins. Methyl	$C_6H_{12}N_2O_4$	1,1248	23,3	41,38	1,34
Isobutylnitrocarbamins. Methyl .	$C_6H_{12}N_2O_4$	1,1346	21,9	41,38	1,34
Norm. Hexylnitramin	$C_6H_{14}N_2O_2$	1,0037	25,2	39,79	1,34
Triformalmethylamin	$C_6H_{15}N_3$	0,9178	19,0	38,72	1,16
Furylimidoäthyläther	$C_7H_9NO_2$	1,0782	17,8	37,46	1,71
Norm. butylcarbamins. Äthyl .	$C_7H_{15}NO_2$	0,9434	25,6	39,53	0,99
Sek. butylcarbamins. Äthyl . .	$C_7H_{15}NO_2$	0,9404	26,0	39,56	0,99
Isobutylcarbamins. Äthyl . . .	$C_7H_{15}NO_2$	0,9386	26,7	39,52	1,00
Norm. butylnitrocarbamins. Äthyl	$C_7H_{14}N_2O_4$	1,0985	20,7	46,08	1,45
Sek. butylnitrocarbamins. Äthyl	$C_7H_{14}N_2O_4$	1,0861	21,4	46,08	1,45
Isobutylnitrocarbamins. Äthyl .	$C_7H_{14}N_2O_4$	1,0941	20,5	46,07	1,47
γ-Coniceïn	$C_8H_{15}N$	0,8740	18,4	39,22	1,06
Isocapronimidoäthyläther . . .	$C_8H_{17}NO$	0,8575	17,9	42,20	1,05
Chinoxalin	$C_8H_6N_2$	1,1334	48,0	40,45	3,03
Benzylmethylnitramin	$C_8H_{10}N_2O_2$	1,1706	25,7	45,28	2,11
Äthylmethylketazin	$C_8H_{16}N_2$	0,8338	26,6	45,26	1,63
Methylmethenylphenylenamidin .	$C_8H_8N_2$	1,1283	17,1	40,09	2,16
Isochinolin (synthet. GABRIEL) .	C_9H_7N	1,0965	22,1	41,43	2,65
Norm. hexylcarbamins. Äthyl .	$C_9H_{19}NO_2$	0,9226	26,8	48,84	1,22
Toluchinoxalin	$C_9H_8N_2$	1,1180	18,4	45,31	3,44
Triformaläthylamin	$C_9H_{21}N_3$	0,8941	20,2	52,44	1,50
Bz-1-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	1,0722	20,8	46,62	2,98
Bz-2-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	1,0670	20,8	46,77	3,02
Bz-3-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	1,0634	23,0	46,88	3,03
Py-3-Methylchinolin (?)	$C_{10}H_9N$	1,0709	23,3	46,11	2,88
α-Methylisochinolin	$C_{10}H_9N$	1,0763	20,5	46,03	2,85
N-Methyltetrahydrochinolin . .	$C_{10}H_{13}N$	1,0191	23,1	48,02	2,58
Isoamylamylidenamin	$C_{10}H_{21}N$	0,7724	18,9	51,39	1,42
Äthyläthenylphenylenamidin . .	$C_{10}H_{12}N$	1,0726	19,8	49,66	2,52
Propylpropenylphenylenamidin .	$C_{12}H_{16}N_2$	1,0470	14,5	59,07	2,86
Triformalpropylamin	$C_{12}H_{27}N_3$	0,8795	18,8	66,30	1,80
β-Benzylaminoacetessigester . .	$C_{13}H_{17}NO_2$	1,0596	21,6	66,62	4,05

Tabelle II.

Name der Substanz:	Formel:	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$
Isocyantetrabromid	$C_2N_2Br_4$	50,82	2,91
Nitrourethan	$C_3H_6N_2O_4$	27,80	1,03
Pyrazin	$C_4H_4N_2$	22,49	1,16
Äthenyläthylenamidin (Lysidin) . .	$C_4H_8N_2$	24,43	0,84
Chlorimidokohlensäureäther	$C_5H_{10}NO_2Cl$	35,88	1,01
Bromidokohlensäureäther	$C_5H_{10}NO_2Br$	38,40	1,29
Nitrosobenzol	C_6H_5NO	30,01	1,17
β-Phenylhydroxylamin	C_6H_7NO	32,48	1,72
Tetramethyläthylennitrosochlorid . .	$C_6H_{12}NOCl$	$\mathfrak{M}_{H\beta}$ 37,97	—
Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) .	$C_6H_6N_2O_2$	37,95	2,87
p-Bromdiazobenzolsäure	$C_6H_5N_2O_2Br$	46,71	—
o-Nitrodiazobenzolsäure	$C_6H_5N_3O_4$	44,04	—
m-Nitrodiazobenzolsäure	$C_6H_5N_3O_4$	44,87	—
p-Nitrodiazobenzolsäure	$C_6H_5N_3O_4$	47,36	—
p-Nitrodiazobenzolmethyläther . . .	$C_7H_7N_3O_5$	47,76	—
p-Nitrobenzylnitramin	$C_7H_7N_3O_4$	48,39	3,26
α-p-Nitrobenzylnitramin-N-methyläther	$C_8H_9N_3O_4$	53,09	3,41
β-p-Nitrobenzylnitramin-O-methyläther	$C_8H_9N_3O_4$	53,99	3,42
p-Nitrobenzylisonitraminmethyläther .	$C_8H_9N_3O_4$	53,52	2,88
α-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}NO_2$	67,90	4,37
β-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}NO_2$	67,78	4,37
α-Dibenzylnitrosohydroxylamin. . .	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	70,77	—
β-Dibenzylnitrosohydroxylamin . . .	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	71,02	3,54
Benzylaminobenzoylessigester . . .	$C_{18}H_{19}NO_2$	87,52	5,91

Tabelle III.

enthält in Spalte 4. den Brechungsindex n_{Na}, in 3. die D^t_4 bei der in 2. angegebenen Temperatur t und in 1. den Namen der Lösungsmittel, welche zum Lösen der in Tabelle II. genannten Verbb. dienten.

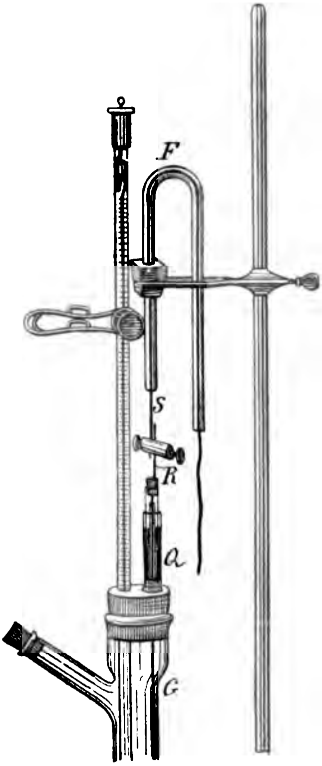
Name der Substanz:	t	D_{t_4}	n_{Na}
Äthylalkohol, 96% (käuflich)	21,4	0,8052	1,36288
Aceton (käuflich)	19,9	0,8005	1,36209
Essigester (käuflich)	16,4	0,9028	1,37416
Benzol (käuflich)	21,6	0,8771	1,50042
α-Bromnaphtalin (Kahlbaum)	19,4	1,4868	1,65876
Äther, über Na destilliert	17,1	0,7183	1,35424
Schwefelkohlenstoff, rein	18,0	1,2661	1,62950

(Z. physik. Ch. **22**. 373—409. 15/4. [Februar.] Heidelberg.) Stelzner.

Ernst Beckmann, *Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. V.* (Mit vier Figg.) (Vergl. Z. physik. Ch. **21**. 239; C. **97**. I. 5). Es wurde an mehreren Verbb. die eine abnorme Gefrierpunktserniedrigung zeigten, nach der Methode von Bijlert geprüft, ob die abnorme Gefrierpunktserniedrigung von einer Association oder von der Bildung fester Lsgg. herrühre. Als dritte Substanz diente in allen Fällen Bromoform. Keine festen Lsgg. bilden in Benzollsg. *Eisessig*, *Benzoësäure* und *α-Benzaldoxim*, F. 33°. *Thiophen* giebt in Bzl. feste Lsgg. Dies ging schon aus der Konstanz des scheinbaren Molekulargewichtes bei wechselnden Konzentrationen hervor, und wurde durch Untersuchung von Lsg. und Krystallmasse bestätigt. Während die

Gehalte der flüssigen Lsgg. von Thiophen zwischen 1,16 u. 15,91 % variieren, schwankt das Verhältnis der Konzentrationen der flüssigen und der festen Lsg. unregelmäfsig zwischen 0,379 u. 0,449. Unter Berücksichtigung der B. der festen Lsg. ergiebt sich das korrigierte Molekulargewicht im Mittel zu 83,8, berechnet 78,1. Wegen der grofsen Differenz der F. glaubt der Vf., dafs ein Zusammenkrystallisieren im gewöhnlichen Sinne zwischen Bzl. und Thiophen ausgeschlossen sei.

Aus den Gefrierpunktserniedrigungen des Phosphors durch gel. *Selen* ergiebt sich für letzteres ein der Formel Se_8 entsprechendes Molekulargewicht analog wie für



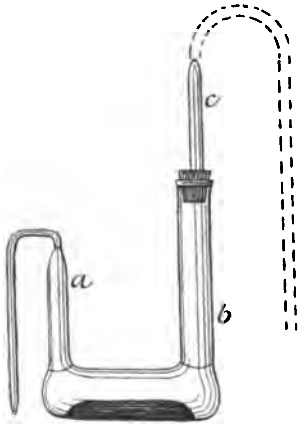


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

Schwefel. — An Stelle des früher beschriebenen elektromagnetischen Rührers kann man auch den Figg. 14 u. 15 gezeichneten Rührer benutzen, bei dem der Quecksilberverschlufs die Feuchtigkeit abhält. Die Zugschnur S., welche in dem Rohr F. läuft, ist mittels einer Klemmschraube mit dem Platinrührer *R* verbunden. Der Quecksilberverschlufs *Q* läfst sich leicht aus drei Glasröhren verschiedenen Durchmessers herstellen. Zum Einfüllen und Absaugen des Quecksilbers aus *Q* dient das Gefäfs Fig. 16, welches durch Ausziehen des Röhrchens bei *a* leicht aus einer sogen. Liebig'schen Ente dargestellt werden kann. Auf das Rohr *b* setzt man die Ausflufsspitze *c*, aus der man das Quecksilber ausfliefsen läfst. Zum Entleeren von *Q* taucht man das ausgezogene Ende von *A* in der Gefäfs und saugt mittels des bei *c* angebrachten Gummischlauches. Einen ähnlichen Rührer mit Quecksilberverschlufs hat A. Kaiser konstruiert (Fig. 17). Der Platinrührer *p*, welcher in der Röhre *c* luft-

dicht eingeschmolzen ist, wird durch die auf dem Boden von *a* angeschmolzene Röhre *b* geführt. Zwischen *a* und *b* wird Quecksilber gefüllt. (Z. physik. Ch. 22. 609—18; [18/5.] Erlangen.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Über einige Abänderungen am Beckmann'schen Apparat* (Fig. 18). Der zur Gefrierpunktsbestimmung dienende App. wurde durch Anwendung eines das Thermometer umhüllenden WITT'schen Rührers, durch einen besonderen Impfstift u. andere Abänderungen f. manche Zwecke, namentlich auch für Löslichkeitsbestimmungen geeigneter gemacht. Das Stativ trägt oben einen Glasstab, an dem zwischen zwei

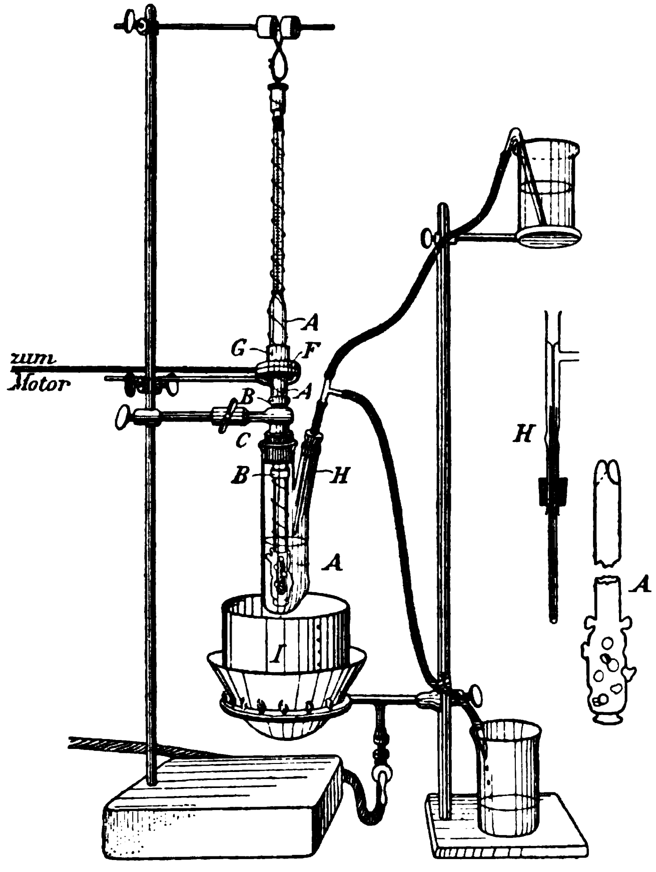


Fig. 18.

Korken das Thermometer aufgehängt wird. Der hakenförmig gebogene Glasstab *E* trägt die Rolle *F*, die mittels des Kautschukstopfens *G* mit dem WITT'schen Rührer *AAA* verbunden ist. Die Klemme *D* trägt die Führung *B* des Rührers. *B* ist ein innen mit Platinblech ausgekleidetes Glasrohr, das durch den Kautschukstopfen *C* in die Eprouvette eingesetzt ist. Der Rührer hat unten Öffnungen zum Durchlassen der Fl. und zur besseren Wirkung kurze schräge Glasflügel. Die Eprouvette ist an einer Seite erweitert, dmmit die seitlich eingeführte feste Substanz glatt auf den Boden des Gefäßes fallen kann. Durch den Flammenring und den Asbestmantel *I*

wird unter Vermeidung von Heizflüssigkeiten die Eprouvette gleichmäßig erwärmt. Der Impfstift *H* wird von innen durch einen passend temperierten Wasserstrom gekühlt. Das W. tritt durch den Heber aus dem oberen Wassergefäß in die unten offene Kapillare, deren oberes Ende in *H* eingeschmolzen ist, und von da durch den unten verschlossenen Impfstift in das seitliche Rohr und durch den Kautschukschlauch nach aufsen. Man reguliert den Wasserstrom so, daß die an der Aufsenseite des Impfstiftes haftenden Krystalle nicht geschmolzen oder gel. werden. Durch einen Kautschukschlauch ist der Impfstift so befestigt, daß man ihn bequem in die Fl. in der Eprouvette tauchen und wieder herausziehen kann. Eine Rüböl- oder Paraffinschicht verhinderte beim Arbeiten mit h. wssr. Lsgg. das Verdunsten des W. Um bestimmte Mengen fester Körper in wssr. Lsgg. zu bringen, werden sie durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin mit einer Paraffinkapsel umgeben, die im w. W. leicht schm. Kontrollversuche über die Gefrierpunktserniedrigung von Phenol durch Thymol ergaben sehr gute Resultate. (Z. physik. Ch. **22**. 619—25. 18/5). BODLÄNDER.

J. H. van't Hoff und **H. M. Dawson**, *Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern.* LÖWENHERZ hat (Z. physik. Ch. **18**. 70; C. **95**. II. 987) gezeigt, daß geschmolzenes Glaubersalz bei niederer Temperatur erstarrt, wenn in der Schmelze andere Körper gelöst sind, und daß die Schmelzpunktserniedrigung ebenso wie die Schmelzpunktserniedrigung des W. der Zahl der gelösten Moleküle des fremden Körpers proportional ist. Zu dem gleichen Ergebnis führten Verss. über die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Dasselbe hat F. 116,67°, und aus der Schmelze scheidet sich das Tetrahydrat $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ aus. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung durch Harnstoff ist 75,1°, durch Glycerin 76,5°, durch Chlorkalium 76°, durch Chlornatrium 78°. Es sind also auch die beiden Salze in Form einfacher, nicht dissociierter Moleküle in der Lsg. vorhanden. Für Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, beträgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nur 60,8—67,7°. Dies deutet darauf, daß aus der Schmelze sich Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$, ausscheidet. Die Kieseritausscheidung wurde auch direkt beobachtet. Die Löslichkeit von Bittersalz ist nur eine vorübergehende; alles gelöste Bittersalz wird als Kieserit ausgeschieden. Auch Kaliumsulfat bewirkt Ausscheidung von Kieserit. Bevor diese Ausscheidung erfolgt, ist die molekulare Schmelzpunktserniedrigung durch Kaliumsulfat 230°, also dreimal so groß als die normale. Dies liegt entweder daran, daß Kaliumsulfat in Form von Molekülen $(K_2SO_4)_3$ in der Schmelze vorhanden ist, oder daran, daß dasselbe in der Schmelze sich mit dem Chlormagnesium nach der Gleichung umgesetzt hat:

$$K_2SO_4 + MgCl_2 = 2KCl + MgSO_4.$$

Kainit ruft eine Schmelzpunktserniedrigung hervor, die ziemlich genau der Summe der Schmelzpunktserniedrigungen von $MgSO_4$ und KCl entspricht. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung des Brommagnesiums beträgt nur 21,5°; wahrscheinlich rührt der niedrige Wert von der Ausscheidung isomorpher Mischungen des Chlorids mit dem Bromid her. (Z. physik. Ch. **22**. 598—608. [8/5.].) BODLÄNDER.

E. B. H. Wade. *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Dampfdrucke von Lösungen.* Die nur unvollkommen beschriebene Methode beruht auf dem nämlichen Prinzip wie die von Sakurai angegebene (J. Chem. Soc. London **61**. 495—508; C. **92**. II. 26). Ein Dampfstrom geht durch zwei neben einander geschaltete U-Röhren, die reines W., resp. die untersuchte Lsg. enthalten. Der Druck in beiden U-Röhren ist derselbe, der Temperaturunterschied wird durch ein Differentialthermometer gemessen. Es wurden von Chlornatrium Lsgg. von 0,046—0,124 g — Moleküle im Liter untersucht und etwa gleich konzentrierte Lsg. von Chlorkalium, Chlorlithium, Bromnatrium und Bromkalium. Von Chlorcalcium und Chlorstrontium wurden Lsgg. mit

0,02—0,12 g-Molekülen untersucht. Bei den zweiionigen Salzen schwankt das Verhältnis der Siedepunktserhöhungen zur Konzentration zwischen 0,90 und 1,06, bei den dreiionigen zwischen 1,31 und 1,66. Die theoretischen Werte sind 1,04, resp. 1,56. Die Abweichungen der Einzelwerte von den theoretischen sind meist gröfser als die möglichen Fehler. (Proc. Royal Soc. London 61. 285—87. [13/5.*].) BODL.

S. F. Taylor, *Massengesetzstudien II.* Es wurden zu Gemischen von W. u. Bzl. wechselnde Mengen A. gegeben, wobei sich zwei Schichten bildeten, deren jede W., Bzl. und A. enthielt. Es wurde auf optischem Wege der Gehalt jeder der beiden Schichten an den Bestandteilen festgestellt. Ist y_1 die auf je 5 g A. vorhandene Menge Bzl. in der oberen Schicht und y_2 die auf je 5 g A. vorhandene Menge Bzl. in der unteren Schicht, so gilt die Beziehung 1,55 log. y_1 + log. y_2 = konst. ziemlich genau. Diese Gleichung wird mehrfachen Umformungen unterzogen. (The Journ. of Physikal Chem. 1. 461—73. Cornell Universztg.). BODLÄNDER.

D. Mac Intosh, *Löslichkeit und Gefrierpunkt.* Wenn man zu einer Lsg. eine zweite Substanz hinzusetzt, die mit der ausfrierenden Substanz nicht mischbar ist, so wird dadurch der Gefrierpunkt des Lösungsmittels erhöht. Bei Zusatz von W. zu einer Lsg. von Methylalkohol in Bzl. steigt E. des Bzl. Ist Δ die Gefrierpunktserhöhung und g die g Wasser auf 100 g Bzl., so ist 0,9 log. g — log. Δ = 0,076. Diese Konstante behält auch ihren Wert, wenn die Menge des Methylalkohols variiert. Indessen trifft das Gleiche bei Zusatz von W. zu Lsgg. von Äthylalkohol in Bzl. nicht zu. Jedenfalls erhöht aber der Wasserzusatz den E. des Bzl. aus der A. enthaltenen Lsg. Ähnliche Versuche wurden mit Zusatz von Kupferchlorid und W. zu Lsgg. von A. in Bzl. gemacht. Ist der zugesetzte dritte Stoff unmischbar mit dem nicht ausfrierenden gelösten Stoff, so tritt eine Erniedrigung des E. ein, und diese Erniedrigung ist gröfser, als wenn der dritte Stoff zu dem reinen Lösungsmittel gesetzt worden wäre. Dies schliefst der Vf. aus den Versuchen von ABEGG und von TANATAR, so wie aus eigenen Versuchen über den Einfluſs von Zuckerzusatz zu einer Lsg. von A. in W. Sind alle drei Bestandteile mischbar, so ist die Gefrierpunktserniedrigung durch das Gemisch meist kleiner als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen durch die Einzelzusätze, doch gilt diese Regel nicht ausnahmslos. (The Journ. of Physikal Chem. 1. 474—92. Mai. Cornell. University.) BODLÄNDER.

Holland Crompton. *Die Theorie des osmotischen Druckes und die Hypothese der elektrolytischen Dissociation.* Der osmotische Druck ist nach Ansicht des Vf. nur dann dem Gasdrucke gleich, wenn sowohl die gelöste Substanz als das Lösungs-Mittel nicht associiert sind. Ist die gelöste Substanz monomolekular u. das Lösungsmittel associiert, so ist der osmotische Druck dem Associationsfaktor x des Lösungsmittels proportional. Ist auch der Dampf des Lösungsmittels associiert und a der Associationsfaktor des Dampfes, so ist der osmotische Druck dem Quotienten x/a proportional. Ist die gel. Substanz associiert und das Lösungsmittel monomolekular, so ist der osmotische Druck dem Associationsfaktor x_1 des gel. Stoffes umgekehrt proportional. Für die latente Schmelzwärme r, T den absoluten F., und d, das D. beim F., besteht bei monomolekularen Fll. die Beziehung rd/T = konst. und bei associierten Fll. rdx/Ta = konst. Die Konstante hat den Wert 0,1. Durch Einsetzen der Werte von r aus diesen Gleichungen in die VAN'T HOFF'sche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung leiten sich neue Formeln ab, aus denen hervorgehen soll, dass die abnorme Gefrierpunktserniedrigung der Elektrolyte in wss. Lsgg. nur durch die Association des W., nicht durch eine Dissociation der gel. Stoffe bedingt ist. Die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Dissociationskraft eines Lösungsmittels sei nur scheinbar, in Wirklichkeit sei die Dielektrizitätsconstante dem Kubus des Associationsfaktors angenähert proportional und nur wegen dieser Be-

ziehung bewirken Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante abnorme Gefrierpunktserniedrigungen. (Proc. Ch. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 109—110. [20/5.*].) BODL.

Holland Crompton, *Molekulardrehungen optisch aktiver Salze.* Es wird zuweilen als Stütze der Theorie der elektrolytischen Dissociation angeführt, daſs in verd. wss. Lsgg. Salze, die ein gemeinsames positives oder negatives, aktives Ion enthalten, gleiche Äquivalentdrehung zeigen. Indessen gilt dasselbe für die im reinem Zustande, nicht in Lsgg., untersuchten Amylester organischer SS. Daraus geht hervor, daſs ganz allgemein monomolekulare Salze, die ein gemeinsames optisch aktives Radikal enthalten gleiche Äquivalentdrehung besitzen, auch wenn elektrolytische Dissociation vollständig ausgeschlossen ist, Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation findet sonach in der Drehung gel. Salze keine Stütze. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 111. [20/5.*].) BODLÄNDER.

Holland Crompton, *Neutralisationswärmen von Säuren und Basen in verdünnter wässeriger Lösung.* Aus den thermochemischen Untersuchungen von THOMSEN ergiebt sich, daſs wenn in irgend einer organischen Verb. RH der Wasserstoff durch dasselbe Radikal M ersetzt wird, die Wärmetönung die gleiche bleibt, welches auch der Charakter von R ist. Auch beim Ersatz einer Hydroxylgruppe durch ein Radikal M ist die Reaktionswärme $ROH - OH + M$ konstant. Daraus folgt, daſs die Neutralisation irgend einer S. durch verschiedene Basen von derselben Wärmetönung begleitet sein muſs, und ebenso die Neutralisation derselben Base durch verschiedene Säuren. Auch in diesem Falle findet die Dissociationstheorie keine Stütze, da dasselbe, was aus ihr gefolgert wird, sich auch für Stoffe ergiebt, die nicht dissociiert sein können. Da auch die Hydroxylgruppe nichts anderes ist, als ein anderes negatives Radikal R, so müssen sich die Reaktionswärmen $M - OH$ und $H + OH$ kompensieren mit den Reaktionswärmen $M + R$ und $H - R$. In verd. Lsgg. sind aber S., Base und Salz in demselben Zustande wie im Dampfe. Das entstandene W. muſs aber aus dem Dampfzustande in flüssiges W. verwandelt werden. Diese Kondensationswärme beträgt 10800 cal. Die Differenz gegen die Neutralisationswärme, 13500 cal., rührt davon her, daſs die Base teilweise associiert ist.

In der Diskussion hob PICKERING hervor, daſs die Anschauung von CROMPTON dadurch Bedeutung hätte, daſs gezeigt werde, daſs die Dissociationstheorie nicht die einzige ist, welche die Vorgänge in verd. Lsgg. erklärt. Ein Haupteinwand ist aber, daſs zwar die abnorme Gefrierpunktserniedrigung der dreiionigen Elektrolyten erklärt wird, nicht aber die der zweiionigen, bei denen die Gefrierpunktserniedrigung doppelt so groſs ist, als der Normalwert. Die Differenz zwischen der Kondensationswärme des Wasserdampfes und der Neutralisationswärme kann wohl dahin gedeutet werden, daſs die durch Addition von W. gesättigte Residualaffinität kleiner ist, als die der SS. und Basen. — WHETHAM hebt als Stützen der Dissociationstheorie, die durch CROMPTON nicht entkräftet würden, hervor die Erklärung der Leitfähigkeitserscheinungen, der unabhängigen Ionenwanderung und die zutreffende Berechnung von Potentialdifferenzen. — SHIELDS macht darauf aufmerksam, daſs die Formel des osmotischen Druckes denselben als ganz unabhängig von dem Associationsgrade des Lösungsmittels erscheinen läſst. Auch SHIELDS ist der Ansicht, daſs die Gefrierpunktserniedrigung von binären Verbb. der CROMPTON'schen Anschauung widerspricht. Da associierte Fll. bei Steigerung der Temperatur weniger associiert werden, müſsten nach CROMPTON's Anschauung auch die osmotischen Drucke bei hoher Temperatur normal werden. — CROMPTON führt die geringe Gefrierpunktserniedrigung mancher Elektrolyte in W. darauf zurück, daſs dieselben in konzentrierten Lsgg. associiert seien, und daſs die Association bei der Verd. nicht völlig verschwindet. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 111—15. [20/5.*].) BODLÄNDER.

Meyer Wilderman, *Dalton's Gesetz in Lösungen. Die Molekulardepression von Nichtelektrolyten.* Es wird theoretisch und experimentell gezeigt, daſs das DALTON'sche Gesetz auch für Lsgg. gilt. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 119. [20/5.*].) BODLÄNDER.

E. Loew, *Versuch einer graphischen Darstellung für das periodische System der Elemente.* Die Elemente werden auf einer archimedischen Spirale so aufgetragen, daſs der Radius vector jedes Elementes und somit auch sein Polarwinkel gleich ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht. Es ergiebt sich dann, daſs zusammengehörige Elemente nahezu auf demselben Leitstrahl liegen, ihre Polarwinkel also um Vielfache von π von einander verschieden sind. Dies gilt angenähert für Na u. Cu, Mg und Zn etc. Nimmt man an, daſs die Abweichungen der Polarwinkel bei Elementen derselben natürlichen Gruppe genaue Vielfache von π sind, so lassen sich für alle Elemente Werte der Lichtstrahlen berechnen. Die Abweichungen der gefundenen von den aus den Atomgewichten sich ergebenden Werten erscheinen dem Vf. nicht so groſs, daſs die darauf basierende Anordnung nicht in erster Annäherung für brauchbar gehalten werden könnte. Der Vf. hebt selbst hervor, daſs die Abweichungen die Beobachtungsfehler weit übersteigen, da sich z. B. für Silber aus dem berechneten Leitstrahl 118,8 statt 108 als Atomgewicht ergeben würde. Da im periodischen System nach je 16 Elementen die Periode geschlossen ist, so muſs der Polarwinkel für jedes Element von dem Element mit nächst höherem Atomgewicht und $\pi/16$ abweichen. Auch hier ergiebt sich eine angenäherte Übereinstimmung, so daſs auf 16 von einem Mittelpunkt ausstrahlenden Richtungen die Vektoren sämtlicher Elemente bezogen werden können. (Z. physk. Ch. **23**. 1—12. 13/6. Berlin.) BODLÄNDER.

A. Bogojawlensky und **G. Tammann**, *Über den Einfluſs des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen.* TAMMANN hat (Z. physik. Ch. **17**. 725; C. **95**. II. 748) gezeigt, daſs die Leitfähigkeit starker SS. durch Druckzunahme weit weniger beeinfluſst wird als die Leitfähigkeit schwacher SS. Das Gleiche muſs auch für den Einfluſs des Drucks auf die Geschwindigkeit von Rkk. gelten, die durch SS. oder Basen katalytisch beeinfluſst werden. Es wurde experimentell der Einfluſs eines Druckes von 500 Atmosphären auf die *Verseifung des Methylacetats* durch Salzs. und durch Essigs. bestimmt. Da der Ester in beiden Fällen gleiche Anfangskonzentration besaſs, so lieſs sich der Einfluſs des Druckes auf die Veränderung der aktiven M. des Esters eliminieren. Die Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats wurde durch eine Druckerhöhung von 500 Atmosphären bei Essigs. als katalytischer Substanz, um 14°/₀ mehr gesteigert als bei Salzs. Die theoretisch berechnete Differenz beträgt 9°/₀. Ähnliches ergiebt sich für den Einfluſs des Druckes auf die Katalyse durch Kalilauge oder durch Ammoniak. Würde man — was nicht zulässig ist — aus den Werten bei niedrigen Drucken auf solche bei hohen Drucken extrapolieren dürfen, so würde sich ergeben, daſs bei 50 000 Atmosphären alle SS. und Basen gleich stark sind. (Z. physik. Ch. **23**. 13—21. 11/6.) BODLÄNDER.

Friedrich Rösch, *Rückführung der Valenz auf die Wirkung anziehender und abstoſsender Kräfte und einer Reibung im Äther.* Damit zwei durch die Anziehung genäherte Atome, noch ehe sie sich berühren, zur Ruhe kommen können, müssen auch abstoſsende Kräfte zwischen ihnen herrschen. Der Vf. nimmt an, daſs diese der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sind und auſserdem abhängig sind von einer Konstanten, die mit der Temperatur, der Lichtbewegung und der elektrischen Bewegung im Ä. veränderlich ist. Hinzu kommt der Einfluſs der Reibung des Ä., der für Atome desselben Elementes konstant ist, aber sich mit der Temperatur etc. ändert. Auf diese Hypothesen basiert der Vf. Berechnungen über

die Gleichgewichtslage der Atome, aus welchen sich eine physikalische Deutung der Valenzlehre und gewisser Regelmäßsigkeiten des periodischen Systems ergiebt. (Z. physik. Ch. **23**. 24—32. 11/6. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes und **Charles G. Abbot**, *Bestimmung des osmotischen Druckes mittels Dampfdruckmessungen.* Statt, wie es bisher ausschliefslich geschehen ist, aus dem Dampfdruck einer Lsg. die osmotische Arbeit zu berechnen, wurden Formeln aufgestellt, die die Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck angeben. Für diese Berechnung wurde eine Anordnung fingiert, bei der sich das reine Lösungsmittel unterhalb einer osmotischen Wand befand, die nur mit einer ganz dünnen Schicht der Lsg. bedeckt war. Gleichgewicht besteht dann zwischen dem osmotischen Druck der Lsg. und dem hydrostatischen der unter der halb durchlässigen Wand befindlichen Säule des reinen Lösungsmittels. Es ergiebt sich ferner, dafs innerhalb der Beobachtungsfehler zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit Proportionalität besteht. Zur experimentellen Ermittelung der Beziehungen zwischen Dampfdruckerniedrigung und Konzentration wurden die Drucke bestimmt, bei denen Lsgg. von *Naphtalin* u. von *Azobenzol* in Ä. bei einer Temperatur von 12,9° siedeten. Die Temperaturmessung erfolgte mittels einer Brückenanordnung aus dem Widerstand eines Platindrahts. Der Siedeapparat und der App. zur Bestimmung der Temperatur wird durch Zeichnungen erläutert. Auch D. von Lsgg. beider Stoffe in Ä. bei verschiedenen Konzentrationen wurde bestimmt. Aus den Versuchsdaten ergiebt sich, dafs ein konstanter Wert des Verhältnisses zwischen Konzentration und osmotischem Druck nur dann sehr angenähert besteht, wenn man die Konzentration der gelösten Substanz auf ein bestimmtes Volum der Lsg. oder auf eine bestimmte Gesamtanzahl von Molekülen, Lsg. + Lösungsmittel bezieht. Dagegen ändern sich die Werte dieses Verhältnisses sehr erheblich mit der Konzentration, wenn man die Konzentration auf ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels bezieht. Die osmotischen Drucke stimmen fast vollständig mit denen eines Gases gleicher Konzentration überein, obwohl die Konzentrationen bis auf 27% stiegen. Das von den Molekülen des Lösungsmittels eingenommene Volum braucht nicht berücksichtigt zu werden. (Z. physik. Ch. **23**. 56—77. 11/6. Boston.) BODLÄNDER.

B. Kuriloff, *Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. Die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in der wässerigen Lösung.* Pikrins. giebt mit β-Naphtol die *Verbindung* $C_{10}H_7OH\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Die Löslichkeit des β-Naphtols wird infolge der B. dieser Verb. auf Zusatz von Pikrins. vermehrt. Aus der Löslichkeitszunahme liefs sich die Menge der Additionsverb. und damit die Menge der freien Pikrins. feststellen. Es erwies sich das Prod. Naphtol × Pikrinsäure : Additionsprod. konstant. Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dafs Pikrins. und die Additionsverb. in äquivalenten Lsgg. gleich stark elektrolytisch dissociiert sind, so dafs die Dissociation vernachlässigt werden konnte. — Bei der nach KÜSTER ausgeführten, jodometrischen Naphtolbestimmung mufste aufser einer immer gleichen Menge Natronlauge noch in jedem Falle so viel Natronlauge zugefügt werden, als zur Neutralisation der Pikrins. erforderlich war (Z. physik. Ch. **23**. 90—94. 11/6.) BODLÄNDER.

Richard Loewenherz, *Nachtrag zu meiner Abhandlung: Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid.* (Vgl. Z. physik. Ch. **13**. 459; C. **94**. I. 1106). Bei der Bestimmung der Löslichkeiten erhielt der Vf. andere Resultate, wenn Karnallit nach Zusatz von Chlorkalium und Magnesiumsulfat erst höher erwärmt und dann bei 25° geschüttelt wurde, als wenn unter sonst gleichen Bedingungen die vorherige Erwärmung unterlassen wurde. Insbesondere nahm der Chlorgehalt erheblich zu, wenn vorher erhitzt worden war. (Z. physik. Ch. **23**. 95—96. 11/6.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Über die elektrolytische Dissociation des Methylalkohols und des in demselben gelösten Wassers.* Vf. setzt seine früher begonnenen Studien (vergl. Gaz. chim. ital. **26**. I. 119; C. **96**. I. 1154) fort und kommt durch ausgedehnte Verss. zu den folgenden Schlüssen. Der Methylalkohol ist in seine Ionen dissociiert. Diese Dissociation ist von derselben Gröfse, wie die des W., und nimmt ab durch Zusatz eines Nichtelektrolyten. Nach den bisher beobachteten Resultaten scheint der Methylalkohol etwas mehr als das W. dissociiert zu sein. Das W. ist in methylalkoh. Lsg. dissociiert, u. wenn die Lsg. sehr verd. ist, so ist die Konsentration der Ionen proportional der Quadratwurzel aus der totalen Konzentration des W. Die Gröfse der Dissociation von sehr wenig W. in Methylalkohol scheint höher zu sein, als die des W. in W. selbst; die entgegengesetzte Beobachtung, welche man in äthylalkoh. Lsg. macht, ist wahrscheinlich veranlafst von dem im Vergleich zum Methylalkohol sehr geringen Ionisationsvermögen des Äthylalkohols. Alle Beobachtungen stützen die früher vom Vf. ausgesprochene Hypothese, dafs das W. in methylalkoh. Lsg. dissociiert sein kann. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 422—40. 10/6. [12/2.] Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) FROMM.

Friedrich Brandstätter, *Chemische Schulversuche. 1. Versuche mit Äther.* Ein in vertikaler Lage befestigter Glastrichter von etwa 7 cm Durchmesser (*a* in Fig. 19) wird an seinem unteren Röhrenende durch ein kurzes Schlauchstück mit einer Glasröhre von 30 cm Länge (*b*) versehen, die an ihrem Ende nach oben gebogen ist. Man giefst auf ein etwa nufsgrofses Stück eines Badeschwammes etwas Äther und legt den damit angesogenen Schwamm in den Trichter. Die Ätherdämpfe fallen durch die Röhre hinab u. können an dem umgebogenen Ende sofort entzündet werden, worauf sie so lange ruhig brennen, bis der Äther im Schwamm verdunstet ist. Derselbe Versuch läfst sich auch mit *Steinkohlenbenzol* oder *Petroleumbenzin* ausführen. Die Benzoldämpfe brennen mit besonders hell leuchtender u. nicht rufsender Flamme.

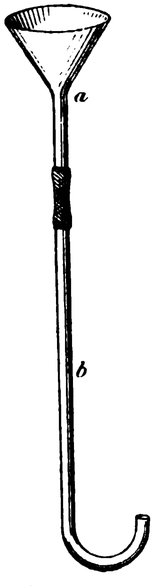


Fig. 19.

Fig. 20.

Um die heftige Explosion beim Entzünden eines Gemenges von Ätherdampf und Sauerstoffdampf vollkommen gefahrlos zu zeigen, empfehle ich folgende Anordnung. Ein kleines Pulverglas von 20—30 ccm³ Inhalt (*a* in Fig. 20) wird zu $^1/_4$ mit Ä. beschickt und mit doppelt durchbohrtem Pfropfen ver schlossen, dessen eine Bohrung ein rechtwinklig gebogenes, bis zum Grunde reichendes Glasrohr (*b*) enthält, während die andere Bohrung das kürzere, ebenfalls rechtwinklig gebogene Ableitungsrohr *c* trägt. Man leitet nun aus einem Gasometer durch Rohr *b* einem mäfsigen Sauerstoffstrom ein, welcher, mit den Ätherdämpfen gemischt, durch einen an das Ableitungsrohr *c* befestigten Schlauch in Seifenlsg. geführt wird, die sich auf einem Teller befindet. Die dadurch entstandenen, auf der Oberfläche der Seifenlsg. schwimmenden Blasen werden nach Wegnahme des Zuführungsschlauches mit einem Wachskerzchen entzündet und verpuffen mit heftigem Knalle. Dieser Vers. kann auch mit andern brennbaren und sehr flüchtigen Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Bzl., Petrol-

äther u. dgl. ausgeführt und so die Explosionsgefahr ihrer mit Sauerstoff oder Luft gemischten Dämpfe wirksam demonstriert werden.

2. *Versuche mit Acetylen.* Zur Darst. des Acetylens wird folgende Anordnung empfohlen. In einer gewöhnlichen, mit einfachem Trichter und Ableitungsrohr versehenen Gasentwicklungsflasche wird Calciumcarbid in kleinen Stücken eingetragen — 15 g genügen zur Erzeugung von beiläufig 5 l Acetylen —, durch das Trichterrohr zunächst so viel rektifizierter (96%) Weingeist eingefüllt, daſs das Carbid davon vollkommen bedeckt wird, und hierauf langsam so viel W. nachgegossen, bis die Gasentw. reichlich genug von statten geht. Schon die ersten Portionen W. bewirken eine langsame Gasentbindung, die sich bei weiterer Zugabe des W. stetig vermehrt. Man ist auf diese Art im stande, jede beliebige Gasstromstärke zu erzielen, umsomehr, als eine zu stürmische Gasentw. durch Zugabe von Weingeist wieder gemäſsigt werden kann.

Für die Verbrennung des Acetylens empfehle ich auſser dem bereits im IX. Jahrgang beschriebenen noch folgenden, sehr lehrreichen Vers. Man verbindet einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner durch ein Gabelrohr einerseits mit der Gasleitung, andererseits mit dem mit Acetylen gefüllten Gasometer. Zuerst wird die Gasleitung geöffnet und das Leuchtgas bei geschlossenen Luftlöchern des Brenners entzündet. Es brennt mit leuchtender, aber nicht ruſsender Flamme. Nun läſst man Acetylen (gleichzeitig mit dem Leuchtgas) zuströmen, wobei die Flamme stark zu ruſsen beginnt. Sobald nun die Luftlöcher entsprechend geöffnet werden, hört das Ruſsen auf, und die Flamme wird, besonders bei richtiger Regulierung des Luftstromes, blendend weiſs. Wird der Acetylenzufluſs abgesperrt, so wird die Flamme sofort entleuchtet, um beim abermaligen Zuführen von Acetylen wieder mit intensivster Leuchtkraft zu brennen. Dadurch lernt der Schüler den hohen Kohlenstoffreichtum des Acetylens im Vergleiche zum gewöhnlichen Leuchtgase kennen, da jenes noch dann eine Leuchtkraft entwickelt, wenn es mit einer Menge Luft gemischt ist, die eine Leuchtgasflamme zum völligen Entleuchten bringt. Bei diesem Vers. kann auch auf die Bedeutung des Acetylens zum Carburieren des Leuchtgases hingewiesen werden.

Zur Darst. des explosiven *Acetylensilbers* oder *Silbercarbids* kann statt des Einleitens von Acetylen in eine ammoniakalische Silberlösung noch einfacher das Calciumcarbid selbst in eine mäſsig konz. Silbernitratlösung geworfen werden, wobei sich sofort die braunen Flocken des Silbercarbides abscheiden, die filtriert u. getrocknet, durch Hammerschlag oder Erhitzen auf einem Eisenblech zur Verpuffung gelangen. Die B. des Acetylensilbers erfolgt nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 2AgNO_3 = Ag_2C_2 + Ca(NO_3)_2.$$

Das Acetylensilber ist übrigens sehr vorsichtig zu behandeln, da es nach des Vf. Erfahrungen zuweilen schon bei bloſsem Berühren, ähnlich wie der Jodstickstoff, auf das heftigste explodiert. Es ist daher ratsam, nur sehr kleine Mengen darzustellen und das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. (Z. physik.-chem. Unterr. **10.** 140—42. Pilsen.) Arendt.

Anorganische Chemie.

Harold Baily Dixon und **Edward John Russell**, *Explosion von Chlordioxyd mit Kohlenoxyd.* (J. Chem. Soc. London **71.** 605—7; C. **97.** II. 13.) Bodländer.

H. Moissan und **J. Dewar**, *Über die Verflüssigung des Fluors.* Aus den physikalischen Eigenschaften einer groſsen Menge von organischen und anorganischen Fluorverbb. kann man schon schlieſsen, daſs die Verflüssigung des Fluors erst bei

sehr niedriger Temperatur erfolgen kann. In folgender Weise wurde die Verflüssigung dieses Gases erreicht, das Fluor wurde durch Elektrolyse von Fluorkalium, welches in HF gel. war, dargestellt. Durch eine mittels fester CO_2 und A. gekühlte Platinschlange und durch zwei mit trockenem NaF gefüllte Platinröhren geleitet und dadurch vollkommen vom HF befreit. Zur Verflüssigung wurde ein kleiner, am oberen Teile mit einer Platinröhre versehener Glascylinder benutzt. Die Platinröhre enthielt in ihrer Axe eine kleine Röhre von gleichem Metall. Das Gas tritt durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren ein und verläfst das Glasrohr durch das kleinere Rohr wieder. Zur Kühlung wurde flüssiger Sauerstoff verwendet, beim ruhigen Sieden desselben verflüssigt sich das gasförmige Fluor noch nicht, das Gas greift aber bei dieser niedrigen Temperatur das Glas nicht mehr an. Als durch Evakuieren lebhaftes Sieden des Sauerstoffes bewirkt wurde, begann das Gas sich zu verflüssigen, und beim Verschliefsen des Abzugsrohres mit dem Finger füllte sich die Glasröhre mit einer hellgelben Fl. Die Farbe derselben erinnert an die Färbung von Fluor bei 1 m Dicke. Das Fluor verflüssigt sich also bei ca. —185° Beim Herausnehmen des Gefäfses aus dem Kühlgefäfs kocht das flüssige Fluor alsbald unter reichlicher Gasentw.

Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Eisen werden, wenn sie durch flüssigen Sauerstoff abgekühlt sind und in eine Atmosphäre von Fluor gebracht werden, nicht glühend. Bei dieser niederen Temperatur wird Jod in den Jodiden durch Fluor nicht mehr verdrängt, Fluor zers. aber unter Leuchterscheinungen noch Bzl. und Terpentinöl, sobald sich deren Temperatur über —180° erhebt. — Beim Einleiten von Fluor in flüssigen O entsteht ein weifser, flockiger Nd., welcher nach dem Abfiltrieren, sobald sich die Temperatur erhöht, mit Heftigkeit verbrennt. Die Unters. dieses Prod. wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1202—5. [31/5*].) Hesse.

O. Bleier, *Über Stickstoffverbrennung. (II. Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 701; C. **97**. I. 942). Der Vf. mischt den N im richtigen Verhältnis mit O, bringt ihn in eine emaillierte Autoklave oder sehr starkwandige Explosionskapillare, in welcher sich verd. Alkali befindet, pumpt eine gröfsere Menge Knallgas hinein und bringt das Gemenge zur Explosion. Die sauren N-Oxyde werden vom Alkali gelöst; die Operation ist öfters zu wiederholen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1269. 14/6. [24./5]. Wien.) Stelzner.

Emerich Szarvasy, *Über Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens.* Die bei der Bestimmung der DD. des Arsenpentaselenides As_2Se_5 gefundenen Zahlen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2656; C. **95**. II. 1148. Vgl. auch das folg. Ref.) hatte Vf. dahin interpretiert, dafs bei der Versuchstemperatur von 1000° genannte Verb. entweder ganz in ihre Elemente zerfallen oder in $As_2Se + 2Se_2$ dissociiert sein müfste. Die letztere Annahme hat Vf. durch die Darst. des *Arsenmonoselenides* As_2Se und den Nachweis, dafs dieser Körper bei 1000° eine normale DD. besitzt, als die richtige erwiesen. — As_2Se entsteht als schwarze, glänzende M., wenn man As und Se im Verhältnis 2:1 + etwas überschüssigem As in einer mit N gefüllten, zugeschmolzenen Kaliglasröhre auf ca. 600° erhitzt. Die Reinigung, bez. Krystallisation der Verb., welche Krenner krystallographisch untersucht hat, geschieht durch Sublimation unter Druck; As_2Se ist ganz unl., von konz. SS. Alkalihydraten und Sulfhydraten wird es nur langsam angegriffen. — Die *DD. des Se,* über welche sich widersprechende Angaben vorliegen, ergab — unter bestimmten Kautelen ausgeführt — zwischen 900—950° den für Se_2 berechneten Wert, welchen Biltz (Z. physik. Ch. **19**. 415; C. **96**. I. 793) auch noch bei ca. 1800° beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1244—48. 14/6. [24/5.]. Allgem. chem. Labor. d. Techn. Hochschule. Budapest.) Stelzner.

E. Szarvasy und **C. Messinger**: *Über die Molekulargröfse der Arsenamphid-Verbindungen.* Von den Verbb. des As mit den Elementen der O-Gruppe sind bei hoher Temperatur diejenigen die beständigsten, welche 5-wertiges As oder eine geringe Zahl von mit dem As verbundenen Atomen enthalten, am unbeständigsten diejenigen, welche unter einander doppelt gebundene As-Atome besitzen. In der Reihe $As_4O_6 \cdot As_4S_4 \cdot As_4Se_4$ ist die O-Verb. die beständigste, die Se-Verb. die am leichtesten zersetzliche. Der zunehmende positive Charakter dieser Elemente ist die Ursache hierfür und auch dafür, dafs mit wachsendem Atomgewicht die Zahl der mit der gleichen Menge As verbundenen Elemente abnimmt; dies zeigt sich ferner darin, dafs As mit O sich schon an der Luft, mit S erst beim Schmelzen und mit Se erst beim Schmelzen unter Druck verbindet. — *Arsenpentoxyd*, As_2O_5, zerfällt schon bei schwacher Rotglut in $As_2O_3 + O_2$, *Arsentrioxyd*, As_2O_3, enthält — nach Versuchen von V. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1112; C. **79**. 495) — noch bei 1560° As_4O_6-Moleküle. — *Arsenpentasulfid*, As_2S_5, zerfällt bei ca. 500° bereits in $As_2S_3 + S_2$. — *Arsentrisulfid*, As_2S_3, destilliert unzers. bei 700° und ist bei 1000° dissociiert. — *Arsendisulfid*, As_2S_2, stellt noch bei etwa 500° komplexe Moleküle dar, bei ca. 550° entspricht seine DD. der Formel As_4S_4, bei ca. 900° dem Wert für As_2S_2, oberhalb 1100° tritt Dissociation ein. — As_4S_3 dissociiert bereits unter ca. 800°; seine DD. entspricht bei 1000° den Zahlen für $2As_2S_3 \cdot As_4S_3$. — Beim *Arsenpentaselenid*, As_2Se_5, (vgl. d. vorangehende Ref.) wurde bei 800° Zerfall in $As_2Se_3 + Se_2$, bei ca. 900° in $2As_2Se_2 + 3Se_2$ und bei 1050—1100° in $As_2Se + 2Se_2$ beobachtet — *Arsendiselenid*, As_2Se_2, besitzt bei 900° normale DD., desgleichen *Arsenmonoselenid*, As_2Se, zwischen 950 und 1050°; unterhalb dieser Temperatur besteht letztere Verb. aus komplexeren Molekülen, oberhalb 1159° beginnt sie zu dissociieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1343—47. 14/6. [2/6.] Allgem. chem. Labor. d. Techn. Hochschule. Budapest.) Stelzner.

Ernst Murmann, *Über die Reinigung des käuflichen Kalium und Natrium hydricum alcohole depuratum.* Um die bei Metalltrennungen durch Ätzalkalien störenden Spuren von Cu, Pb, Fe etc. zu beseitigen, versetzt Vf. den gröfsten Teil der zu reinigenden w. Lsg. mit H_2S-W., solange die Färbung noch dunkler wird, hütet sich aber vor einem Überschufs. Man prüft nach dem Absaugen einer Probe durch ein gehärtetes Filter, ob durch weiter zugesetztes H_2S-W. noch eine Trübung entsteht, und wiederholt dies so oft, bis die Lauge weder durch H_2S-W., noch durch Pb-Lsg. bräunlich gefärbt wird. Die Fl. läfst sich sehr gut absaugen, da der Nd. sich zusammenballt und viel ungel. feine Teile mitreifst. Etwa zu viel zugesetzten H_2S entfernt man wieder durch die zurückgehaltene Menge der Kalilsg. oder macht ihn durch H_2O_2 unschädlich. In einem Präparat von de Haën fand Vf. 0,0012°/₀ Pb, 0,0023°/₀ Cu + Ag u. 0,0079°/₀ Fe; ein Präparat von Th. Schuchhardt ergab fast nur Spuren von Fe. (Z. anal. Ch. **36**. 379—80. Juni. Wien.) Hefelmann.

H. L. Wells und **H. W. Foote**, *Doppelfluoride von Zirkon mit Lithium, Natrium und Thallium.* Die Vff. haben früher (Am. J. Science, Silliman [4.] **1**. 18; C. **96**. I. 239) die Cäsiumzirkonfluoride beschrieben u. dieselben mit den entsprechenden Ammonium- und Natriumsalzen verglichen. Hierbei stellte sich heraus, dafs die Fluoride mit niedrigerem Molekulargewicht Gruppen mit relativ gröfseren Zahlen derartiger Moleküle bildeten, während die Fluoride mit höherem Molekulargewicht mehr Zikonfluorid erforderten als die anderen. Diese interessante Regel suchten die Vff. nun auf Lithium-, Natrium- und Thalliumsalze auszudehnen. An *Lithiumsalzen* wurde Verb. $4LiF \cdot ZrF_4 \cdot {}^2/_3H_2O$ und Verb. $2LiF \cdot ZrF_4$ dargestellt, beide fügten sich der angeführten Regel; in dem Verhältnis 3 : 1 gelang es nicht, die Fluoride zu vereinigen. Unter den *Thalliumsalzen*, Verbb.: $3TlF \cdot ZrF_4$, $5TlF \cdot 3ZrF_4 \cdot H_2O$, $TlF \cdot ZrF_4$ u. $TlF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O$ taucht der neue Typus 5 : 3 auf, aber die Reihe ist in bezug auf die Atomgewichte den anderen nicht symmetrisch. Ebenso ist es mit den *Natriumfluoriden* bei denen Verb. $2NaF \cdot ZrF_4$ von den Vff. neu dargestellt wurde. Nach alledem hat

die Regel nur für eine beschränkte Zahl von Zirkondoppelfluoriden Geltung. — Was nun die einzelnen Salze anlangt, so wurde das Thalliumfluorid aus dem zunächst dargestellten Sulfat durch Behandlung mit Fluorwasserstoffs. im Überschuſs gewonnen. Dieses Salz wurde in saurer Lsg. mit dem Zirkonfluorid in wechselnden Mengen gemischt, und durch Eindampfen und Abkühlen wurden dann luftbeständige, für Analysen geeignete Krystalle erzielt. — Von den Lithiumsalzen bildet sich $2LiF \cdot ZrF_4$, wenn 0,7—2 g Lithiumfluorid zu 20 g Zirkonfluorid gebracht werden. Seine hexagonalen Krystalle weisen Prisma, Pyramide und selten die Basis auf. — Die Darstellung von $4LiF \cdot ZrF \cdot {}^3/_2H_2O$ aus 5—7 g Lithiumfluorid und 20 g Zirkonfluorid befriedigt nicht recht, da das erstere im letzteren swl. ist und beim Umkrystallisieren immer zum Teil wieder ausfällt. Es bildete sehr kleine, zu Krusten zusammengehäufte Krystalle, schien aber nur einmal mit $2LiF \cdot ZrF_4$ gemischt zu sein. — $2NaF \cdot ZrF_4$ erhält man in sehr kleinen, nicht umkrystallisierbaren Krystallen mit hexagonalem Umriſs, wenn man zu 1—2 Teilen Natriumfluorid 14 Teile Zirkonfluorid fügt. Das von MARIGNAC (LIEBIG's Ann. **9**. 257) ausführlich beschriebene $5NaF \cdot 2ZrF_4$ entsteht innerhalb sehr weiter Mischungsgrenzen in Form guter, leicht umkrystallisierbarer rhombischer Krystalle, die denen des Olivins sehr ähneln und niedrige Doppelbrechung besitzen. — $TlF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O$ und $TlF \cdot ZrF_4$ krystallisieren aus etwas konz. Mischungen von 1 Thalliumfluorid und 3—4 Zirkonfluorid. Ist die Lsg. abgekühlt, ehe die Abscheidung beginnt, so entstehen Nadeln des wasserhaltigen Salzes, wird die Lsg. bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft, so entstehen Platten des Anhydrates. Durch Umkrystallisieren erhält man den 5:3 Typus. — $5TlF \cdot 3ZrF_4 \cdot H_2O$ bildet sich in Form von Nadeln, wenn 1—3,5 Thalliumfluorid zu 1 Zirkonfluorid gebracht werden. Nimmt man mehr als 4 Teile Thalliumfluorid, so bekommt man augenscheinlich verzwillingte Prismen desselben Salzes mit hexagonalem Querschnitt. Durch Umkrystallisieren erzielt man stets Nadeln. — $3TlF \cdot ZrF_4$ bildet schöne, leicht umkrystallisierbare Oktaeder und entsteht, wenn 1 Zirkonfluorid zu 4—20 Thalliumfluorid gebracht werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **3**. 466—71. New-Haven. Sheffield Chemical Laboratory.) HAZARD.

H. L. Wells und **H. W. Foote**, *Doppelhaloide von Cäsium und Rubidium.* Bei dem von REMSEN und SAUNDERS (Amer. Chem. J. **14**. 155) beschriebenen Salz $23RbCl \cdot 10SbCl_3$ liegt wegen der Kompliziertheit der Formel der Verdacht nahe, daſs ein Gemisch von 2 Salzen vorhanden sein könnte. Die Vff. suchten sich hierüber Klarheit zu verschaffen, indem sie aus einer salzs. Lsg. von RbCl und $SbCl_3$ in dem Verhältnis von 23:10 das Salz auf Zusatz von verschieden starker Salzs. u. A. zum Auskrystallisieren brachten und die so gewonnenen sechsseitigen Tafeln sorgfältig analysierten. Es stellte sich heraus, daſs die verschiedenen erhaltenen Prodd. sehr übereinstimmende Zus. hatten, so daſs kaum der Verdacht, es könnten Salzgemische sein, aufrecht zu erhalten ist; da nun aber die für $23RbCl \cdot 10SbCl_3$ erforderliche prozentarische Zus. sich sehr der für $7RbCl \cdot 3SbCl_3$ zu berechnenden nähert, so entscheiden sich die Vff. für diese einfachere Formel und schlagen auch für $23KBr \cdot 10SbBr_3 \cdot 27H_2O$ entsprechend $7KBr \cdot 3SbBr_3 \cdot 8H_2O$ vor. — Bei dem Versuche, das Salz $7RbCl \cdot 3SbCl_3$ aus sehr schwach salzs. Lsg. umzukrystallisieren, erhielten die Vff. $2RbCl \cdot SbCl_3 \cdot SbOCl$ in kurzen farblosen, ziemlich stark glänzenden Prismen. Das entsprechende Kaliumsalz $2KCl \cdot SbCl_3 \cdot SbOCl$ ist bereits von BENEDICT (Proc. Am. Acad. **29**. 212) beschrieben worden. — Aus den verschiedensten Gemischen erzielten die Vff. nur die beiden Cäsium-Wismut-Doppelchloride $3CsCl \cdot BiCl_3$ und $3CsCl \cdot 2BiCl_3$, wie sie bereits von REMSEN und BRIGHAM (Amer. Chem. J. **14**. 179) beschrieben sind. Das erstere Salz wird in farblosen Tafeln erhalten, wenn 50 g Cäsiumchlorid in salzs. Lsg. mit 1—25 g Wismutchlorid gemischt werden. Das letztere bildet hellgelbe, häufig lamellar verbreiterte, aber auch andererseits kurze und

dicke Nadeln, wenn 50 g Wismutchlorid mit 1—80 g Cäsiumchlorid gemischt werden. — Von Wismut und Cäsium erhielten die Vff. nur das Doppeljodid $3CsJ \cdot 2BiJ_3$. Es bildete einen krystallinen, im Überschufs von Cäsiumjodid swl. Nd., wenn die beiden Jodide im gegenseitigen Verhältnis von 1:50 beliebig zusammengebracht wurden. Beim Überschufs von Cäsium war die Farbe lebhaft rot, beim Überschufs von Wismut mehr rotbraun. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **3**. 461—65. New-Haven. Sheffield Chemical Laboratory.) HAZARD.

H. Le Chatelier, *Über Lithiumborat.* Das Li nähert sich wegen seiner spezifischen Wärme und des F. seiner Verbb. den Alkalimetallen, durch die Unlöslichkeit des Carbonats, des Phosphats und Fluorids, durch den Wassergehalt des Chlorids u. Nitrats aber den Erdalkalimetallen. Vf. hat das Verhalten des Lithiums gegen Bors. untersucht. Bezüglich dieses Punktes gleicht das Li den Alkalimetallen, es entsteht nur ein einbasisches Borat, wie beim Na, wenn man geschmolzene Bors. mit Lithiumcarbonat versetzt. Das geschmolzene Lithiumborat, $Bo_2O_3 \cdot Li_2O$, krystallisiert in triklinen Blättchen, welche beim Festwerden infolge der Entw. von gel. Gasen sich aufblähen. — Auf feuchtem Wege entsteht ein dem Borax analoges Diborat, welches wegen der grofsen Löslichkeit nicht isoliert werden konnte. — Das Hydrat $Bo_2O_3 \cdot LiO_2 \cdot 16H_2O$ bildet sich bei Einw. von W. auf das wasserfreie Salz, rhomboëdrische, einaxige Krystalle, $D^{14,7}$. 1,397, F. 47°.

Hydratationswärme:	$Bo_2O_3 \cdot Li_2O$ (100 g) + $16H_2O$ = festes Salz	+43,4 Cal.
Lösungswärme:	$Bo_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 16H_2O$ in 10 l W. gel.	—28,4 „
Verbindungswärme:	Bo_2O_3 (gel.) + 2LiOH (gel. in 10 l W.)	2 × 9,3 „
„	Bo_2O_3 (gel.) + LiOH (gel. in 10 l W.)	9,8 „

Die etwas niedrigere Verbindungswärme der Na-Verb. gegenüber erklärt sich durch die fortgeschrittenere Dissociation des Li-Salzes wegen der grofsen Verdünnung. Das Salz schm. bei 47° in seinem Krystallw. ohne festen Rückstand u. verliert beim Kochen allmählich das W., ohne dafs ein neues Hydrat sich bildet. Die molekulare Erniedrigung des E. verdünnter Lsgg. ist 100. — Vf. teilt noch Löslichkeitsbestimmungen mit, deren Resultate in einer Kurve dargestellt werden. Beim Stehen an der Luft verwittert das Hydrat unter gleichzeitiger Absorption geringer Mengen CO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1091—94. [17/5.*].) HESSE.

José Rodriguez Mourelo, *Untersuchungen über Strontiumsulfid; Methode, dasselbe stark phosphoreszierend zu erhalten.* Gestützt auf die Arbeiten von VERNEUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 600; **104**. 501; C. **87**. 381) hat Vf. eine Reihe von Verss. zur Darst. von intensiv fluoreszierendem Strontiumsulfid gemacht. Als beste Methode erwies sich folgende: 285 g unreines Handelsstrontiumcarbonat, 62 g Schwefelblüte, 4,0 g kryst. Na-Carbonat, 2,5 g NaCl und 0,4 g Wismutsubnitrat werden feingepulvert gemischt, in einen irdenen Tiegel geprefst u. mit einer 2 cm dicken Schicht gut gepulverter Stärke bedeckt. Der Tiegel wird 5 Stdn. lang im Koksfeuer auf lebhafte Rotglut erhitzt u. langsam innerhalb 10—12 Stdn. abgekühlt. Man erhält dann eine fast weifse, körnige, zerbrechliche M., welche durch die geringste Lichteinw. stark phosphoreszierend wird. — Wie schon VERNEUIL angiebt, verliert das Strontiumsulfid beim Pulverisieren die Phosphoreszenz. Mischt man aber dieses pulv. Sulfid mit Stärke und erhitzt es einige Stunden auf lebhafte Rotglut, so phosphoresziert das Sulfid wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1024—26. [10/5.*] Madrid. École centrale des Arts et Métiers.) HESSE.

José Rodriguez Mourelo, *Die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids.* Reines Barium-, Calcium- und Strontiumsulfid werden auch bei langer Einw. des direkten Sonnenlichtes nicht phosphoreszierend, desgl. nicht die Polysulfide. Die Monosulfide

allein zeigen diese Eigenschaft, wenn sie der Formel MS entsprechen, in welcher M = Ba, oder Ca oder Sr sein kann, unter der Bedingung, daſs sie Alkaliverbb. (Na-Carbonat und -chlorid) in sehr geringer Menge und Wismutsubnitrat enthalten. Vf. teilt noch analoge Vff. mit, wie er sie früher (vorst. Ref.) angegeben hat, u. folgert aus diesen, daſs abgesehen von den erwähnten Beimengungen zur Phosphoreszenz auch noch ein Oxydationsprinzip und eine besondere Struktur notwendig ist. Denn das vom Vf. dargestellte Strontiumsulfid ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig, es verbreitet beim Befeuchten nicht gleich den Geruch nach H_2S, und auch verd. SS. wirken weniger schnell ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1237—38. [31/5.*] Madrid. Labor. der Ecole des Arts et Métiers.) HESSE.

Heinrich Struve, *Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia.* (1. Mittlg.) 1. *Verbindung* $2MgO \cdot P_2O_5 + 7H_2O$, u. Mikr. Rhomben u. sechsseitige Tafeln; weiſses, kryst. Pulver, das bei 100° noch kein W. verliert. Entsteht durch Lösen von MgO oder $MgCO_3$ in sd. H_3PO_4-Lsg. Man unterbricht den Zusatz von MgO, wenn die Lsg. nur noch schwach sauer ist. Durch Fällen von kryst. Magnesiumsulfat mit kryst. Natriumphosphat entsteht eine Gallerte, die. nach u. nach fast ganz kryst. wird, aber keine bestimmten Krystallformen erkennen läſst. — 2. *Verbindung* $2MgO \cdot P_2O_5 + 15H_2O$. Entsteht durch Zusatz von so viel $MgSO_4$-Lsg. zu einer Na_2HPO_4-Lsg., daſs der anfangs entstandene Nd. wieder völlig gel. wird. In der Ruhe scheidet sich das Salz in mehr oder weniger groſsen, glänzenden, oft sternförmigen Prismen aus, die u. Mikr., wie das vorige Salz, deutliche Streifung zeigen. Auſserdem finden sich, zumal bei niedriger Temperatur und langsamer Abscheidung, rosettenartige Einschlüsse. Bei 100° verliert das Salz 32,72% W., beim Glühen weitere 22,17% W. Auſser dieser Form, welche Vf. $2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O \cdot 9H_2O$ schreibt, existiert noch eine zweite Form: $2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O \cdot 8H_2O$, die entsteht, wenn man eine nicht sehr konz. Lsg. von $MgSO_4$ mit Na_2HPO_4-Lsg. bei möglichst niedriger Temperatur fällt und darauf durch den voluminösen Nd. CO_2 leitet u. auflöst. Nach Unterbrechung des CO_2-Stromes scheiden sich bald kleine, prismatische, wasserklare Krystalle aus, die bei 100° 26,08—31,43—30,55% W. verloren. Aus diesen Trockenverlusten bei 100° leitet Vf. für dieses Salz die engere Formel $(2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O) \cdot 8H_2O$ ab, nach der sich für $8H_2O$ 29,28% Trockenverlust bei 100° berechnen. — Alle drei Salze sind swl. in W.; die Lsgg. reagieren neutral. Beim Erhitzen bleibt die Lsg. von Verb. 1 völlig klar, die Lsgg. der beiden Modifikationen von Verb. 2 trüben sich schon bei 70°, nehmen saure Rk. an, und nach und nach scheidet sich ein amorpher Nd. ab. Letztere Salze wandeln sich an der Luft oder beim Übergieſsen mit W. in der Wärme in wasserärmere Salze, $(2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O)$ und $(2Mg \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O)$, um. Giebt man eines der beiden Salze 2 auf ein Objektglas in W. oder Glycerin, legt ein Deckgläschen auf und erwärmt ganz schwach, so gehen die prismatischen Krystalle mehr oder weniger vollständig in die glänzenden rhombischen Krystalle der Verb. 1 über. Die Streifungen in den Krystallen der Verb. 2 rühren wahrscheinlich von Hohlräumen her, da sie sich mit Farbstoffen ausfüllen lassen. (Z. anal. Ch. **36**. 289—98. Mai. [3/1.] Tiflis.) HEFELMANN.

Richard Escales, *Darstellung von Aluminiumchlorid.* Vf. hat, unter Zugrundelegung der Beobachtung, daſs die Rk. zwischen Al und HCl-Gas von stark positiver Wärmetönung ist, die GATTERMANN'sche Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3521; C. **93**. I. 89) zur Darst. von $AlCl_3$ wie folgt vereinfacht: Eine zweifach tubulierte Exsikkatorglocke steht luftdicht auf einer Glasplatte; auf letztere stellt man eine möglichst die ganze Fläche bedeckende Glasschale, in welcher ein Glasdreifuſs aufgestellt ist, der eine Asbestpappe trägt, auf welcher in dünner Schicht etwa 20 g Al-Gries ausgebreitet sind. Durch den seitlichen Tubus der Glocke leitet man völlig trocknes HCl-Gas ein und bringt, nachdem die Luft verdrängt ist, mittels durch die

obere Öffnung rasch hineingeworfenen, fast bis zum Schmelzen erhitzten Aluminiums, die Rk. in Gang. Innerhalb 2 Stunden ist alles Metall in Chlorid verwandelt, welches als harte Kruste teils in der Schale, teils an den Wänden der Glocke sitzt. Ausbeute, falls der HCl-Gasstrom nicht zu stark war, ca. 70—75 g $AlCl_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1314—17. 14/6. [24/5.] Chem. Labor. d. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) STELZNER.

M. Marc Delafontaine, *Die Fergusonitmetalle*. Vf. stellt aus Fergusonit in folgender Weise das von ihm in den Jahren 1878—80 aufgefundene *Philippium* dar: 500 g des gepulverten Materials werden mit der dreifachen Menge HF behandelt. Die Fluoride werden mit Schwefels. zersetzt. Beim darauffolgenden Ausfällen der Oxalate bleiben Eisen und Uran gelöst. Das nach dem Glühen der Oxalate hinterbleibende gelbe Pulver wird in Salpeters. gel. und aus diesem Gemisch von Nitraten das Philippium durch fraktioniertes Erhitzen isoliert. Es giebt zwei Arten von Verbb., welche einem weifsen und einem orangefarbigen Oxyd des Philippiums entsprechen. Die Salze der ersten, niedriger oxydierten Reihe sind farblos, beständig u. krystallisieren gut; sie entsprechen den Lanthan- und Yttriumsalzen. Das Oxyd ist tief orangerot. Das feuchte Hydrat ist hellgelb. — Das Philippium steht zu dem Yttrium in dem Verhältnis wie das Cer zum Lanthan. (Chem. News **75**. 229—30. 14/5. [24/4.] Chicago.) HAEFCKE.

Walter Noël Hartley u. **Hugh Ramage**, *Über die weite Verbreitung einiger seltenen Elemente und die Art ihres Auftretens in gemeinen Erzen und Mineralien.* (J. Chem. Soc. London **71**. 533—47; C. **97**. I. 455.) BODLÄNDER.

Wyrouboff und **A. Verneuil**, *Über die Reinigung des Ceriums*. Bei der Reindarstellung des Ce durch Darst. des Oxydes bildet sich ein sehr beständiges, intermediäres Oxyd von der Zus. $Ce_2O_4 \cdot 3CeO$, welches unl. basische Salze bildet. Dasselbe wird noch beständiger, wenn La und Di zugegen sind, es entsteht dann ein komplexes Oxyd von der Zus. $Ce_2O_4 \cdot 3MO$, bei welchen M = Ce + La + Di in veränderlichen Mengen sein kann. Die B. dieses Oxydes mufs also vermieden werden, oder man mufs Bedingungen ermitteln, unter welchen es in seine Bestandteile gespalten wird. Zu diesem letzteren Zweck lösen Vff. die aus der Calcinierung der Oxalate erhaltenen Oxyde in w. HNO_3 auf, wobei partielle Reduktion und B. des intermediären Oxydes stattfindet. Die zur Sirupkonsistenz eingedampfte Lsg. wird in W. gel., so dafs die Lsg. ca. 4% Oxyd enthält, und mit Ammoniumnitrat versetzt, so dafs die Fl. ca. 5% davon enthält. Dann wird das gesamte intermediäre Oxyd als basisches Nitrat $(Ce_2O_4)_4N_2O_5$, gefällt, und die niederen Oxyde bleiben in der Lsg., welche die violette Färbung der Didymsalze annimmt. Der mit 5%iger Ammoniumnitratlsg. gewaschene Nd. enthält reines, von La, Di und Yttererden freies Cer. Man erhält zwar nur ca. 75% des vorhandenen Ce, aber man kann ja die Lsg. mit Oxals. fällen, und mit den Oxalaten dann die ganze Operation wiederholen.

In den Fällen, wo das Gemisch der Oxyde mehr als 50% Ce enthält, ist es nicht vollkommen l. in HNO_3. Man mufs dann die Oxalate in HNO_3 lösen, H_2O_2 und NH_3 zufügen, kochen, das gefällte Hydroxyd in HNO_3 lösen und mit dieser Lsg. dann die beschriebene Operation vornehmen. Das dann erhaltene Ce ist nicht rein, da es die gesamte, in den Oxyden vorhandene Thorerde enthält. Dieselbe befindet sich indes nur in den 75% Ce der ersten Operation. Will man reines Ce ohne weitere Reinigung haben, so kann man dann die oben beschriebene Operation mit den nach der ersten Fällung in Lsg. gebliebenen Oxyden vornehmen. In allen Fällen kann man die Thonerde durch Behandlung der neutralen Oxalate oder besser der Nitrate durch eine mit NH_3 versetzte Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ entfernen. Nach zweimaliger Behandlung bleibt nur noch 1% Thorerde zurück, welche man durch Um-

krystallisation des Sulfats in einer schwefelsäurefreien Lsg. bei 60° entfernen kann. Thorerde bleibt dann als Doppelsulfat in Lsg. Zur Befreiung des Ce vom Eisen wird sein Nitrat oder Chlorid in w. saurer Lsg. zwei oder dreimal durch Oxals. gefällt. — Das so erhaltene Ce hat stets dasselbe Atomgewicht, wie in einer ferneren Mitteilung dargelegt werden soll, sein Oxyd ist in der Kälte vollkommen weiſs. Gelbe oder rosenrote Färbung zeigt stets Ggw. von Unreinigkeiten an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1230—33. [31/5.*]. Chem. Lab. d. naturhist. Museums.) Hesse.

Moissan, *Bemerkungen zur Mitteilung von Wyrouboff und Verneuil: „Über die Darstellung von Ceriumoxyd"*. Vf. teilt mit, wie er das Ceriumoxyd vollkommen weiſs aus Ceriumcarbid erhalten hat. Feinpulverisiertes Ceriumcarbid wurde mit sehr verd. HNO_3 mehrmals bis zum vollkommenen Verschwinden des Carbids behandelt. Die bei der zweiten Behandlung erhaltene Lsg. ergab durch einfaches Calcinieren reines, absolut weiſses Ceroxyd. Das Eisen befand sich in der Fl. der ersten Behandlung und Thorium in den nicht zers. Anteilen des Carbids. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **124.** 1233. [31/4.*]. Hesse.

G. Doyer van Cleefe, *Recoura's Untersuchungen über die Farbenveränderung der Chromisalze.* Eine Übersicht der in den letzten 10 Jahren von Recoura über diesen Gegenstand veröffentlichten Unterss. (Maandbl. natuurw. **21.** 34—41. 15/4. Muhlert.

Alexander Scott, *Über eine neue Reihe gemischter Sulfate der Vitriolgruppe.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 177. 71, s. C. **97.** I. 795.) Auſser dem früher erwähnten homogenen Salz $(Cu,Fe)SO_4 \cdot H_2O$ wurden durch Fällung einer Lsg. von zwei Sulfaten durch konz. Schwefels. noch folgende Salze abgeschieden: $(Cu,Ni)SO_4 \cdot H_2O$, $(Cu,Zn)SO_4 \cdot H_2O$, $(Cu,Mg)SO_4 \cdot H_2O$, $(Cu,Mn)SO_4 \cdot H_2O$, $(Cu,Co)SO_4 \cdot H_2O$, $(Fe,Zn)SO_4 \cdot H_2O$, $(Fe,Mn)SO_4 \cdot H_2O$, $(Cu,Ni)SO_4 \cdot H_2O$, $(Fe,Cr)SO_4 \cdot H_2O$(?) und $(Zn,Cr)SO_4 \cdot H_2O$. (J. Chem. Soc. London **71.** 564—68. Mai.) Bodländer.

F. Zecchini, *Einwirkung von in organischen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Zink.* (Gaz. chim. ital. **27.** I. 466—73. — C. **97.** I. 680.) Fromm.

John Ball, *Über die Umstände, welche die Geschwindigkeit der Auflösung von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses gelöster Metallsalze.* (J. Chem. Soc. London **71.** 641—49. — C. **97.** I. 158.) Bodländer.

Arthur H. Mac Connell u. **Edgar S. Hanes,** *Untersuchungen über die Oxyde des Kobalts. Kobaltdioxyd oder Kobaltigsäureanhydrid, kobaltige Säure und Kobaltite.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 176. 62, s. C. **97.** I. 795.) Behandelt man reines Kobaltohydroxyd unter Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt das W. saure Rk. an, während das Hydroxyd allmählich dunkler wird und schlieſslich olivenbraune Farbe annimmt. Filtriert man schnell durch Glaswolle, so erhält man ein klares, farbloses, sauer reagierendes Filtrat, welches mit Monokaliumcarbonat reichlich Kohlens. entwickelt u. dabei grüne Farbe annimmt. Wahrscheinlich entsteht zuerst *kobaltige Säure*, H_2CoO_3. Diese zers., ähnlich wie Mangandioxyd, katalytisch Wasserstoffsuperoxyd. Ein Teil der kobaltigen S. bildet mit dem Kobaltohydroxyd *Kobaltokobaltit*, den olivengrünen Nd. Dieser enthält mehr Sauerstoff, als der Formel $CoCoO_3$ entspricht. Daſs er ein Salz der kobaltigen S. ist, geht daraus hervor, daſs, wenn man ihn in verd. Essigs. löst und Monokaliumcarbonat zusetzt, eine grüne Lsg. entsteht; das ist bei analoger Behandlung von Kobaltihydroxyd nicht der Fall. In den grünen Filtraten der Behandlung von Kobaltohydroxyd mit Monokaliumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd ist das Verhältnis von Kalium zu Kobalt etwas gröſser als der Formel K_2CoO_3 entspricht. Bei Ggw. von Monokalium-

oder Mononatriumcarbonat wird weit mehr Kobaltohydroxyd durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, als bei Abwesenheit einer Base. Behandelt man die grüne Lsg. mit verd. Schwefels., so wird sie entfärbt; auf Zusatz von Monokaliumcarbonat nimmt sie wieder die grüne Färbung an. Die Vff. schliefsen daraus, dafs ein *Kobaltoxysulfat*, CoO_2SO_3, in der farblosen Lsg. vorhanden sei. Auch verd. schweflige S. entfärbt die grüne Lsg., und auch hier tritt auf Zusatz von Monokaliumcarbonat die grüne Färbung wieder hervor. Es wird also selbst durch schweflige S. die kobaltige S. nicht reduziert. Auch bei Ggw. von Natriumacetat bildet Wasserstoffsuperoxyd mit Kobaltohydroxyd eine grüne Lsg., woraus hervorgeht, dafs die kobaltige S. sogar Essigsäure verdrängen kann. Wird Kobaltohydroxyd in Ggw. von Ätzkali mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so entsteht nur Kobaltihydroxyd, $Co(OH)_3$. (J. Chem. Soc. London **71.** 584—90. Mai.) Bodländer.

Henri C. Jenkins u. **Ernest A. Smith,** *Die Reaktionen zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels.* Gelegentlich der Diskussion über die Ansichten von Hannay, welche den Röstreaktionsprozefs der Bleigewinnung betreffen (Chem. News **70.** 43; C. **94.** II. 410), hatte Jenkins darauf aufmerksam gemacht, dafs bei starker Erhitzung von Blei in einem Strome von Schwefeldioxyd Bleisulfid und Bleioxyd entstehen. Hannay hatte die Ansicht aufgestellt, dafs bei der Einw. von Bleisulfid auf Bleisulfat nicht die Gleichung von Percy erfüllt wird:

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2,$$

und dafs nur die Hälfte des Bleies im metallischen Zustande erhalten wird, wenn man Luft über erhitzten Bleiglanz leitet. Nach der Ansicht von Hannay wird die Hälfte des Bleies in Form einer flüchtigen Verb. PbS_2O_2 fortgeführt, indem die Gleichung gilt:

$$2PbS + O_2 = Pb + PbS_2O_2.$$

Die Verss. der Vff. ergaben aber, dafs das Verhältnis des gewonnenen Bleies zu dem verflüchtigten keineswegs konstant ist, sondern von der Geschwindigkeit des Luftstromes abhängt.

Erhitzt man Bleisulfid mit Bleisulfat in einem Vakuum, so tritt Schwefeldioxyd auf. Die Menge des rückständigen Bleisulfids und Bleioxyds ist abhängig von der Versuchsdauer und der Temperatur. Es sollte geprüft werden, ob umkehrbare oder sekundäre Rkk. bei dem Prozefs eine Rolle spielen. Erhitzt man Blei mit Bleisulfat, so entsteht immer eine mit den Bedingungen des Versuches variierende Menge Bleisulfid. Erhitzt man Blei mit Schwefeldioxyd, so treten bei mäfsigen Temperaturen neben einander Bleisulfid und Schwefeltrioxyd auf, und letzteres führt zunächst zur B. von Bleioxyd und sodann von Bleisulfat:

$$Pb + 3SO_2 = PbS + 2SO_3$$
$$Pb + 2SO_3 = PbSO_4 + SO_2$$

oder zusammengezogen:

$$2Pb + 2SO_2 = PbS + PbSO_4.$$

Die Menge der einzelnen Prodd. variiert hauptsächlich mit der Temperatur des Vers. Der Gleichgewichtszustand wird noch genauer untersucht werden.

Die zuletzt angeführte Gleichung ist genau die Umkehrung von der von Percy aufgestellten Gleichung. Damit letztere vor sich gehen kann, mufs ein Luftstrom zugegen sein, der das Schwefeldioxyd entfernt, sobald es gebildet ist. Die neuen Gleichungen erklären zur Genüge die Anomalien des Prozesses, u. es ist kein Grund zu zweifeln, dafs die Gleichungen von Percy:

$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

als die Fundamentalgleichungen der Metallurgie des Bleies anzusehen sind. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 104—5. [6/5.*]; J. Chem. Soc. London **71**. 666—75. Juni. Royal College of Science.) Bodländer.

J. M. Talmadge, *Über Kaliumbleijodid.* Im Anschluſs an die Unterss. von Schreinemakers (Z. physik. Ch. **11**. 83; C. **93**. I. 507) diskutiert der Vf. die Erscheinungen, welche eintreten können, wenn man der Lsg. eines durch W. zersetzlichen Doppelsalzes W. entzieht. Vorausgesetzt wird, daſs das Doppelsalz und eine oder beide seiner Komponenten Krystallwasser enthalten, u. daſs keine Entwässerung der Salze eintritt. Es lassen sich, wie der Vf. graphisch zeigt, sechs verschiedene Fälle bei successiver Verdunstung bei konstanter Temperatur unterscheiden. Experimentell hat der Vf. gefunden, daſs, wenn man eine Lsg., aus der sich das Doppelsalz $PbJ_2 \cdot KJ \cdot 2H_2O$ ausgeschieden hat, verdunsten läſst, die Krystalle verschwanden und auf Zusatz von W. wieder auftraten. Dampft man aber die Lsg., aus der die Krystalle verschwunden sind, weiter ein, so treten sie von neuem auf. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 493—98. Mai. Cornell University.) Bodländer.

F. Osmond, *Über die Legierungen der Silber-Kupfergruppe.* Vf. bespricht die Unterss. verschiedener Forscher über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verb. der Formel Ag_3Cu_2 und teilt dann seine eigenen mikroskopischen Versuche mit, aus welchen hervorgeht, daſs die Levol'sche Legierung (Ann. Chim. Phys. [3.] **36**. 193) nicht homogen ist. Die Struktur ist dem Perlit des Stahles analog, das gelbe Metall ist in kleinen Flecken oder in gebogenen Blättchen, welche mit weiſsen Blättchen abwechseln verteilt, wie das Fe_3C im Eisen. Alle anderen Silber-Kupferlegierungen bestehen aus gelben Kupferkrystalliten oder aus weiſsen Silberkrystalliten, welche mehr oder weniger vollständig von der Levol'schen eutektischen Legierung umhüllt sind. Durch die mkr. Unters. werden also die Angaben der Schmelzkurve bestätigt. Eine bestimmte Verb. von der Zus. Ag_3Cu_2 existiert nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1094—97. [17/5.*].) Hesse.

F. Osmond, *Über die Legierungen der Silber-Kupfergruppe.* (Forts. von vorst. Ref.) Vf. berichtet über weitere Unterss. dieser Legierungen u. Mkr. und teilt einige Verss. mit, aus welchen man schlieſsen kann, daſs festes Cu und Ag sich gegenseitig lösen. Die Annahme von Matthiessen, welcher gewisse Legierungen als erstarrte Lsg. allotropischer Formen betrachtet, scheint berechtigt zu sein. Vf. ist nicht der Meinung, daſs diese Annahme mit den Arbeiten von Le Chatelier im Widerspruch stehen. Die Schluſsfolgerungen desselben würden bei ihrer Ausdehnung auf feste Lsgg. im Gegenteil einen allgemeinen Charakter annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1234—37. [31/4]. Sorbonne. Labor. f. allgem. Chemie.) Hesse.

Tassilly, *Basische Kadmiumsalze.* Beim Erhitzen von konz. Lsgg. von Kadmiumjodid, resp. -bromid mit Kadmiumoxyd auf 200° (Rohr) entstehen in geringer Ausbeute *Kadmiumoxyjodid*, $CdJ_2 \cdot CdO \cdot 3H_2O$, doppelbrechende Krystalle, welche von W. nicht zers. werden, und *Kadmiumoxybromid*, $CdCr_2 \cdot CdO \cdot 3H_2O$, kleine, auf polarisiertes Licht einwirkende Krystalle. — Bei Zusatz von konz. NH_3 zu Lsgg. von Kadmiumchlorid und -bromid entsteht gleichzeitig ein basisches Salz und ein Ammoniaksalz, welche schwer zu trennen sind. Nimmt man verd. NH_3 und verd. Salzlsgg. (1 : 10), so bildet sich erst ein Nd. des basischen Salzes u. in den Mutterlaugen das Ammoniaksalz. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ammoniaksalze entsprechen den Formeln $CdCl_2 \cdot 2NH_3$, $CdBr_2 \cdot 2NH_3$, $CdJ_2 \cdot 2NH_3$. Diese Verbb. sind mit den beim Lösen der Kadmiumsalze in NH_3 entstehenden Verbb. identisch. Die bei diesem Verf. entstehenden Oxysalze sind vom gleichen Typus, wie die Salze von Habermann (Monatshefte f. Chemie **5**. 432; C. **84**. 769) und zeigen die Zus. $CdBr_2 \cdot CdO \cdot$

H_2O und $CdJ_2 \cdot CdO \cdot H_2O$. Die basischen Salze werden durch W. zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1022—24. [10/5.*].) Hesse.

A. Piccini, *Über Alaune des Vanadiumsesquioxyds.* (Gaz. chim. ital. **27**. I. 416—22. — C. **97**. I. 223.) Fromm.

John Spiller, *Die Platinsilberlegierungen; ihre Löslichkeit in Salpetersäure.* Entgegen den Angaben von Berthier fand der Vf., dafs aus Legierungen von Silber mit 0,25—12% Platin durch Salpeters., D. 1,42, nicht mehr als 0,75—1,25 % Platin mit dem Silber gelöst werden. Durch Salpeters., D. 1,2, wurden nur 0,25% Platin gelöst. Die Anwendung von Salpeters., D. 1,5, ist ungeeignet, weil sie die Legierungen in ein voluminöses Gemisch von Platinschwarz mit Silbernitrat verwandelt. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 118—19. [20/5.*].) Bodl.

Organische Chemie.

Benno Hirsch, *Zur Kenntnis halogenisierter Diazoniumchloride.* Halogensubstituierte Diazoniumchloride besitzen grofse Neigung, sich mit HCl zu sauren Salzen zu verbinden (vgl. das folgende Ref.). Reine *neutrale halogenisierte Diazoniumchloride* erhält man nur wie folgt: Man stellt das salzs. Salz des Amins durch Einleiten überschüssiger trockner HCl in die konz. ätherische Lsg. des Amins dar, erwärmt das abfiltrierte Chlorhydrat unter Umschaufeln so lange auf ungefähr 40—50°, bis keine Spur von anhaftender HCl durch den Geruch mehr wahrnehmbar ist, löst bez. suspendiert es alsdann in abs. A., diazotiert unter Rühren durch portionsweisen Zusatz von Amylnitrit und fällt das Diazoniumchlorid mit Ä. Die so erhaltenen neutralen Diazoniumchloride zeigen auf Lackmuspapier keine s. Rk. (wirken aber mehr oder weniger schnell bleichend!) und sind völlig ungefährlich; auch durch starkes Reiben lassen sie sich nicht zur Explosion bringen, beim Erhitzen verpuffen sie zwar lebhaft, jedoch ohne zu detonieren. — So wurden dargestellt: *neutrales p-Br, p-J-, o-, m-, p-Chlor-Diazoniumchlorid*, u. *drittelsaures p-Chlordiazoniumchlorid.* $3C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot Cl \cdot HCl$, welches entsteht, wenn man die Diazotierung mit Amylnitrit in Ggw. von HCl vor sich gehen läfst. Schöne weifse Nadeln, die selbst bei wiederholtem Auflösen in A. und Ausfällen mit Ä. die HCl nicht abgaben. Ein HCl-reicheres Salz war nicht darstellbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1148—53. 24/5. [April]. Chem. Inst. d. Univers. Würzburg.) Stelzner.

A. Hantzsch, *Über saure Diazoniumchloride.* Die meisten Diazoniumchloride (nicht aber andere Diazoniumsalze, sowie Diazoniumchlorid selbst) sind fähig, saure Salze zu bilden, und zwar sind bislang zwei Typen derartiger Salze bekannt geworden: 1. *Einfach saure Salze*, $RN_2Cl + HClk$; wurden nur bei zwei halogenreichen Diazoniumsalzen beobachtet, und — 2. *drittelsaure Salze*, $3RN_2Cl + HCl$; finden sich bei den meisten anderen halogenisierten Diazoniumchloriden; sind, bei Abschlufs von W., leicht darstellbar u. geben die angelagerte Salzsäure nur schwer wieder ab. p-Nitrodiazoniumchlorid und methylierte Diazoniumchloride besitzen nur schwierig völlig rein erhältliche und ziemlich zersetzliche HCl-Additionsprodd. — *Drittelsaures p-Bromdiazoniumchlorid*, $3BrC_6H_4N_2Cl + HCl$, entsteht bei der Diazotierung von p-Bromanilin in absol. A. mittels Amylnitrit in Ggw. überschüssiger HCl und beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. des neutralen Salzes und Fällen mit Ä. Löst man das Salz mehrmals in A. und fällt mit gewöhnlichem, nicht absolutem Ä., so verliert es allmählich vollständig die angelagerte Salzs. — *Drittelsaures Trichlordiazoniumchlorid*, $3ClC_6H_2 \cdot N_2Cl + HCl$, aus symm. Trichloranilin; dem vorigen sehr ähnlich. — Die sauren Diazoniumchloride aus p-Xylidin und Pseudocumidin

fallen — im Gegensatz zu den leicht krystallisiert und rein erhältlichen neutralen Salzen — zunächst ölig aus, werden zwar bei wiederholtem Umlösen aus A. u. Fällen mit Ä. fest, sind aber äufserst hygroskopisch. Ein der Formel $3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2Cl + HCl$ entsprechendes *drittelsaures p-Xyloldiazoniumchlorid* wurde aus dem neutralen Salz durch Einleiten von HCl in dessen alkoh. Lsg. u. Fällen mit Ä. erhalten. — *Einfachsaures Tribrombenzoldiazoniumchlorid*, $Br_3C_6H_2 \cdot N_2Cl \cdot HCl + 4\,H_2O$, weifses, mikrokrystallinisches Pulver, zers. sich bei 67° unter scharfem Knall; ll. in W. und A.; giebt selbst beim Kochen seiner wss. Lsg. nur langsam N ab. Da es sehr leicht in das neutrale Salz übergeht, mufs seine Darst. genau unter den von Schlössing im Original angegebenen Bedingungen vorgenommen werden. — *Einfachsaures Dibromtoluoldiazoniumchlorid*, $(CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N_2Cl \cdot HCl + 2\,H_2O$, von Jaeger aus 2,6-Dibrom-p-toluidin dargestellt. Ziemlich haltbar; geht beim Stehen über KOH in das *drittelsaure Salz*, $3(CH_3)C_6H_2Br_2N_2Cl + HCl$, beim Fällen seiner alkoh. Lsg. mit Ä. in das *neutrale Salz*, $(CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N_2Cl$, über. — Die Konstitution der neutralen Salze nimmt Vf., in Analogie mit einfach salzsaurem Hydrazin, $\begin{matrix} H_3N^{V} \cdot Cl \\ H_2\dot{N}^{III} \end{matrix}$, zu $\begin{matrix} R \cdot N^{V} \cdot Cl \\ \dddot{N}^{III} \end{matrix}$, die der einfach sauren, analog dem zweifach salzsauren Hydrazin, $\begin{matrix} H_3 \cdot N^{V} \cdot Cl \\ H_3 \cdot \dot{N}^{V} \cdot Cl \end{matrix}$, zu $\begin{matrix} R \cdot N^{V} \cdot Cl \\ H\dddot{N}^{V} \cdot Cl \end{matrix}$, an. Die drittelsauren Salze dürften Additionsprodd. von 2 Mol. neutralem mit 1 Mol. saurem Salz sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1153—58. 24/5. [5/5.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) Stelzner.

Eug. Bamberger, *Zur Kenntnis der Diazosäuren (Alphylnitramine). Diazobenzolsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, ist — ebenso wie Alphylnitrosohydroxylamine, substituierte Alphylnitramine u. deren O-Ester — in wss. Lsg. durch $NaNO_2$ + Essigs., bezw. in äther. Lsg. durch N_2O_3 oder Amylnitrit diazotierbar; sie liefert hierbei Diazobenzonitrat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$. Vermutlich beruht auch auf einer Art Selbstdiazotierung (vorangehende Abspaltung von N_2O_3) ihre Eigenschaft, beim Kochen mit β-Naphtol in Bzl.-Lsg. (in geringer Menge) in *Phenyl-azo-naphtol*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, überzugehen. Ähnlich verhalten sich p-Brom- und p-Nitrodiazobenzols. Durch Reduktionsmittel, wie Na-Amalgam (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1181; C. **94**. I. 1052) oder Zn + Essigs. werden Diazobenzols. und substituierte Diazoss. zu *Isodiazotaten* $R \cdot N_2 \cdot OK$, reduziert. — Beim Verseifen von *O-Diazobenzolsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OCH_3$, mit wss., methylalkoh. Kali entsteht Diazobenzols. neben geringen Mengen von Isodiazobenzolkalium und Spuren von normalem Diazotat; der N-Ester, das *Phenylmethylnitramin*, $C_6H_5N(CH_3) \cdot NO_2$, liefert unter den gleichen Bedingungen weder Diazobenzols., noch Isodiazotat. Beim Kochen mit β-Naphtol in Benzol-Lsg. verhalten sich die O-Ester der Diazobenzolss. wie die Diazobenzols. selbst: sie geben geringe Mengen von Phenyl-azo-naphtolfarbstoffen. — Der *N-Diazobenzolsäuremethylester* wird durch Alkalien (vorwiegend) in Anilin, salpetrige S. und Ameisens. gespalten, was durch Annahme einer intermediären B. von Methylenanilin, $C_6H_5 \cdot N{:}CH_2$, sich erklären läfst. Ein analoges Verh. zeigen, wie durch Unterss. von Franchimont und van Erp (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 235; C. **96**. I. 158) bekannt ist, die sekundären Amine der Fettreihe. Entsprechend wird auch der *N-p-Nitrodiazobenzolsäuremethylester*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$, durch Kochen mit wss.-alkoh. KOH unter B. von p-Nitranilin, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^1$, zers., neben welchem sich noch eine sekundäre Base, p-Nitromonomethylanilin, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (NHCH_3)^1$, bildet.

Der zweite Teil der Arbeit giebt kurz die Resultate, die von mehreren Schülern des Vf.'s bei der Unters. substituierter Diazobenzolss. gewonnen wurden. Die Säuren wurden entweder durch Oxydation von normalen oder Isodiazotaten oder durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die salpeters. Alphylamine dargestellt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 399; C. **95**. I. 837). — *p-Nitrodiazobenzolsäure* (R. Dietrich, Diss.

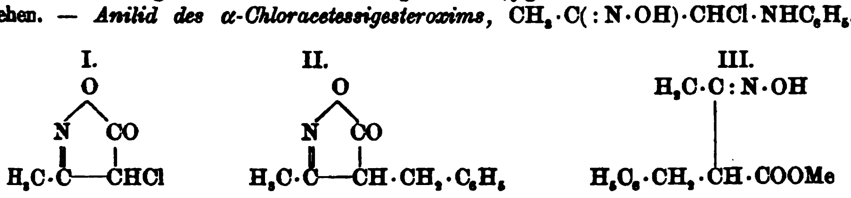
Zürich 1894), $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot NO_2)^1$, hellgoldgelbe, büschelförmig vereinigte, sehr lange Nadeln, F. 110—111°. — Na-Salz, $C_6H_4 \cdot N_3O_4Na$, gelbe Tafeln. — Ag- u. Pb-Salz, hellgelbe Ndd. — Die S. läßt sich in *2,4-Dinitranilin*, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)_2^{2,4}$, F. 176°, umwandeln. — Ihr N-Methylester, *p-Nitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_4(NO_2)^4 \cdot [N(CH_3)NO_2]^1$ (hellgelbe, stark lichtbrechende. mit Dampf flüchtige Nadeln, F. 140°) isomerisiert sich leicht zu *2,4-Dinitromethylanilin*, $C_6H_3(NH \cdot CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}$, F. 175°, der N-Äthylester, *p-Nitrophenyläthylnitramin*, $C_6H_4(NO_2)^4[N(C_2H_5) \cdot NO_2]$, bildet lange, gelbliche, glänzende Nadeln, F. 120° (?). — Der *O-Methylester der p-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot (NO_2)^4 \cdot (N_2OOCH_3)^1$ (lichtgelbe, seideglänzende Nadeln, F. 109,5°, dampfflüchtig) liefert bei der Umlagerung, infolge vorhergehender Verseifung, 2,4-Dinitranilin, Diazoniumsalz und p-Nitrophenol; der *Äthylester*, $C_6H_4 \cdot (NO_2)^4 \cdot (N_2OOC_2H_5)^1$, krystallisiert als gelbliche Blättchen u. schm. bei 83°. — *m-Nitrodiazo-o-toluolsäure* (K. Seitz, Dissert. Zürich 1895), $(NO_2)^3 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)^1(NH \cdot NO_2)^6$, glänzend gelbe Nadeln, F. 103°, lagert sich in *Dinitro-o-toluidin*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^1(NH_2)^2 \cdot (NO_2)_2^{3,5}$, F. 211°, um; sein Na-Salz, $C_7H_6NaN_3O_4$, bildet goldgelbe Nadeln, das analoge Ag-Salz eine gelbe Fällung; der N-Methylester, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1[N(CH_3) \cdot NO_2]^6(NO_2)^3$ (gelbliche, wawellitartige, glänzende Krystalle, F. 70,5°, dampfflüchtig), ist leicht isomerisierbar zu *Dinitromethyltoluidin*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^1(NHCH_3)^2(NO_2)_2^{3,5}$, F. 128°; der *O-Ester*, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1(NO_2)^3(N_2OOCH_3)^6$, welcher gleichzeitig mit dem N-Ester aus dem Ag-Salz der S. mit CH_3J entsteht, stellt gelbliche, radial angeordnete Nadeln vom F. 110° (?) dar. — *o-Nitrodiazobenzolsäure* (A. Voss, Dissert. Zürich 1895), $C_6H_4(NO_2)^1(NH \cdot NO_2)^2$, hellgelbe, glänzende Nädelchen oder braungelbe, zu Büscheln vereinigte, stark lichtbrechende Tafeln vom F. 65,5°, schmeckt intensiv süſs; Ag- u. Pb-Salz: gelbe Ndd.; die Isomerisation ergab *2,6-Dinitranilin*, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)_2^{2,6}$, F. 137,5°. — *N-Methylester*, $C_6H_4 \cdot (NO_2)^1[N(CH_3) \cdot NO_2]^2$, büschelartig gruppierte, glänzend hellgelbe, mit Dampf nur langsam flüchtige Nadeln vom F. 67°; wird von SS. in ein Gemisch von *2,4-*, bezw. *2,6-Dinitromethylanilin*, $C_6H_3 \cdot (NHCH_3)^1 (NO_2)_2^{2,4, \text{ bezw. } 2,6}$, FF. 174,5—175° u. 106°, übergeführt; der *O-Methylester*, $C_6H_4(NO_2)^1 \cdot (N_2OOCH_3)^2$, wurde aus dem Ag-Salz + CH_3J als braungelbes, dampfflüchtiges Öl, möglicherweise mit beigemischtem N-Ester, erhalten. — *m-Nitro-p-diazotoluolsäure* (A. Voss, l. c.), $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1(NO_2)^3 \cdot (NH \cdot NO_2)^4$, seideglänzende, hellgelbe Nadeln, F. 79°; lagert sich leicht in *3,5-Dinitro-p-toluidin*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^1(NH_2)^4 \cdot (NO_2)_2^{3,5}$, F. 167—168°, um. Ag- und Pb-Salz: gelbe Ndd. — Der *O-Methylester*, $C_6H_3(CH_3)^1 (NO_2)^3 \cdot (N_2OOCH_3)^4$, wurde als gelbes, dampfflüchtiges Öl, der *N-Methylester*, $C_6H_3 (CH_3)^1(NO_2)^3 \cdot [N(CH_3) \cdot NO_2]^4$, in Form hellgelber, glasglänzender Nadeln vom F. 105 bis 105,5° erhalten, die mit Dampf unter spurenweiser Zers. flüchtig waren u. sich mit SS. in *3,5-Dinitro-4-methyltoluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NHCH_3)^4 \cdot (NO_2)_2^{3,5}$, umwandeln lieſsen. — *p-Diazotoluolsäure* (E. Hoff, Dissert. Berlin 1896), $C_6H_4(CH_3)^1(NH \cdot NO_2)^4$, perlmutterglänzende, silberweiſse Blättchen oder netzartige, glasglänzende Nadeln, F. 52 bis 53°; Ag-Salz: weiſser Nd., Ba-Salz, $(C_7H_7N_2O_2)_2 \cdot Ba$, Nadeln aus W.; die Umlagerung ergab *m-Nitro-p-toluidin*, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1(NO_2)^3 \cdot (NH_2)^4$. — *o-Diazotoluolsäure* (F. Stingelin), $C_6H_4 \cdot (CH_3)^1 \cdot (NH \cdot NO_2)^2$, gelbliches Öl, das sich zu einem Gemenge von *o-Nitro-o-toluidin* und *p-Nitro-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2 \cdot (NO_2)^{3 \text{ bezw. } 5}$, FF. 94 bis 94,5°, bezw. 130°, isomerisieren lieſs; Ag-Salz, $C_7H_7N_2O_2Ag$, flockiger Nd. — *N-Methylester*, $C_6H_4(CH_3)^1 \cdot [N(CH_3) \cdot NO_2]^2$, gelbliches Öl, lagert sich in ein Gemisch von *p-Nitro-o-methyltoluidin*, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1 \cdot (NH \cdot CH_3)^2 \cdot (NO_2)^5$, F. 137°, und *o-Nitro-o-methyltoluidin*, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1 \cdot (NHCH_3)^2 \cdot (NO_2)^3$, als gelbrotes Öl erhalten, um. — Der *O-Methylester*, $C_8H_{10}N_2O_2$, wurde als angenehm blumenartig riechendes Öl gewonnen. — *p-Bromdiazobenzolsäure* (A. Stieglmann, Dissert. Straſsburg 1896), $C_6H_4 \cdot Br^1 \cdot (NH \cdot NO_2)^4$, glasglänzende, weiſse Nadeln, F. 102°. — Ag-Salz: weiſser Nd. — Ba-Salz, $(C_6H_4BrN_2O_2)_2 \cdot Ba$, glänzend weiſse Nadeln. — K-Salz, $C_6H_4N_2O_2BrK$, glänzende Blättchen. Die Säure, deren Reduktion zu *p-Bromisodiazobenzolkalium*,

$C_6H_4Br^1\cdot(N_2OK)^4$, *p-Bromphenylhydrazin*, $Br^1C_6H_4\cdot(NHNH_2)^4$, und p-Bromanilin, $C_6H_4\cdot Br^1\cdot(NH_2)^4$, durchgeführt wurde, lagert sich leicht in *p-Brom-o-nitranilin*, $C_6H_3\cdot Br^4\cdot(NH_2)^1\cdot(NO_2)^2$, F. 111—112°, um. — Der *N-Methylester*, $C_6H_4\cdot Br^1\cdot[N\cdot(CH_3)\cdot NO_2]^4$ (weiſse, glänzende, dampfflüchtige Nadeln vom F. 83,5—84,5°) ergab analog *p-Brom-o-nitro-methylanilin*, $C_6H_3Br^4\cdot(NH\cdot CH_3)^1\cdot(NO_2)^2$, F. 100—101°; der *O-Methylester* wurde nur als Öl erhalten. — *p-Chlordiazobenzolsäure* (F. Stingelin), $C_6H_4\cdot Cl^1\cdot(NH\cdot NO_2)^4$, atlasglänzende, weiſse Nadeln, F. 81—82°. — K-Salz, $C_6H_4ClN_2O_2K$, silberglänzende Blättchen aus A. — Ag- und Pb-Salz: weiſse Ndd. — Die Isomerisation der S. lieferte *p-Chlor-o-nitranilin*, $C_6H_3\cdot Cl^1\cdot(NH_2)^4\cdot(NO_2)^3$, F. 115°. — Der *N-Methylester*, $C_6H_4\cdot Cl^1\cdot[N(CH_3)\cdot NO_2]^4$ (glänzend weiſse Nadeln vom F. 48—49°), lagerte sich in *p-Chlor-o-nitro-methylanilin*, $C_6H_3\cdot Cl^1\cdot(NH\cdot CH_3)^4\cdot(NO_2)^3$, F. 108—109°, um; der *O-Methylester*, $C_7H_7N_2O_2Cl$, bildete ein nach Blumen riechendes Öl. — *p-Chlor-o-nitro-diazobenzolsäure* (F. Stingelin), $C_6H_3\cdot Cl^1\cdot(NO_2)^3\cdot(NH\cdot NO_2)^4$, kleine, gelbe Nadeln, F. 107—108°, isomerisiert sich zu *p-Chlor-o,o-dinitranilin*, $C_6H_2\cdot Cl^1\cdot(NH_2)^4\cdot(NO_2)_2^{3,5}$, F. 144—145°. Die S. bildet sich direkt beim Kochen von *p-Chloranilinnitrat*, $C_6H_4\cdot Cl^1\cdot(NH_2\cdot HNO_3)^4$, mit Essigsäureanhydrid. — *β-Diazonaphtalinsäure*, (O. Boecking, Diss. Zürich 1894), $C_{10}H_7\cdot(NHNO_2)$, weiſse, fettglänzende Blättchen, F. (je nach Art des Erhitzens) 131,5 und 136°. — Na-Salz, $C_{10}H_7N_2O_2Na$, weiſse Krystalle aus A. — Ag-Salz, $C_{10}H_7N_2O_2Ag$, glänzende Krystalle. — Die Umlagerung der S. ergab *2-Amido-1-nitro-naphtalin*, $C_{10}H_6\cdot(NO_2)^1(NH_2)^2$. — *N-Methylester*, $C_{10}H_7\cdot[N(CH_3)\cdot NO_2]$, dendritisch angeordnete Nadeln, F. 109°. — *O-Methylester*, $C_{10}H_7\cdot(N_2OOCH_3)$, durchsichtige Tafeln, F. 40°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1248—63. 14/6. [24/5.]. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn. Zürich.) Stelzner.

C. W. Blomstrand, *Bemerkung zu den neuesten Arbeiten von Hantzsch.* Vf. weist darauf hin, daſs er binnen kurzem im J. pr. Chem. auf Grund neuerdings von Bamberger angestellter Kontrollversuche die Angriffe von Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 339. 627; C. **97**. I. 647. 925) auf die neueren Arbeiten Bamberger's zurückzuweisen gedenkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1265. 14/6. [Mai]. Lund.) Stelzner.

Robert Schiff und **G. Viciani**, *Beobachtungen über Isoxazolone.* Oxime substituierter Acetessigester bilden sich nach der Methode von Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2731; C. **95**. II. 1117) bei Einw. von je 1 Mol. des betreffenden Acetessigesters, Anilin u. Hydroxylaminchlorhydrat aufeinander. Da dieselben jedoch meist ölig und schwer zu reinigen sind, zielt man besser von vornherein durch Anwendung von 2 Mol. Anilin auf die Gewinnung von Aniliden der Oxime hin, welche leicht durch Anwendung der berechneten Menge ca. 15%iger NaOH in *Isoxazolone* übergehen. — *Anilid des α-Chloracetessigesteroxims*, $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CHCl\cdot NHC_6H_5$.

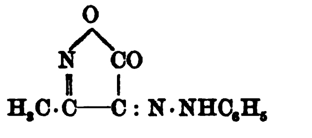
I. II. III.



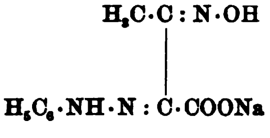
Farblose Krystalle aus Methylalkohol + W.; F. 112° unter Zers.; sll. in Alkoholen, Aceton; wl. in W., Ä., k. Bzl.; die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ Blaufärbung, die beim Erwärmen verschwindet. — *Methylchlorisoxazolon* (I.), ll. Nadeln aus Bzl.; F. 86—87°. — *Methylbenzylisoxazolon* (II.). Das Anilid des *α*-Benzylacetessigesteroxims, $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5\cdot CH_2\cdot)CO\cdot NHC_6H_5$, geht momentan beim Zusatz von HCl in das Isoxazolon über, welches aus W. in derben, glasglänzenden, ll. Prismen vom F. 106° krystallisiert. Von seinen Salzen leiten sich die der Alkalien u. Erden von

dem hydrolytisch aufgespaltenen Typus III., die der Schwermetalle von dem geschlossenen Kern II. ab. — Na-Salz, $C_{11}H_{12}NO_3Na$, aus der alkoh. Lsg. des Isoxazolons und Na-Äthylat; weifses, nicht hygroskopisches Pulver. — Ba-Salz, $(C_{11}H_{12}NO_3)_2 \cdot Ba$, Krystalle. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}NO_2Ag$, weifs, swl., ziemlich lichtbeständig. — Pb- und Cu-Salz, weifser, bezw. olivengrüner, unl. Nd. — *Hydrazone des Methylisoxazolons* entstehen bei Einw. von Diazoalphylsalzen auf das Isoxazolon (vgl. SCHIFF, l. c.).

IV.

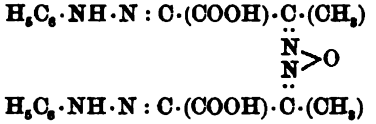


V.

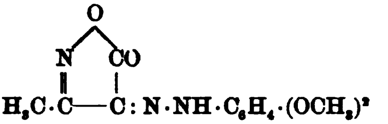


Phenylhydrazon (IV.). Aus Bzl. gelbe, aus Amylalkohol rote Krystalle; F. 192° unter Zers. Sein Na-Salz (V.) leitet sich von dem hydrolysierten Isoxazolonkern ab, ist also das *Na-Salz des Oxims der Phenylhydrazonacetessigsäure*. Durch Salzs. wird es in ein *Halbhydrat*, $(C_{10}H_9N_2O_2)_2 \cdot H_2O$ (VI.), umgewandelt (F. 185°), welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Phenylhydrazon IV. regeneriert. Die Verb. VI.

VI.

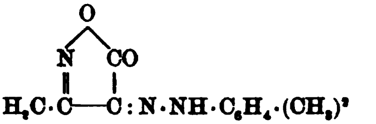


VII.

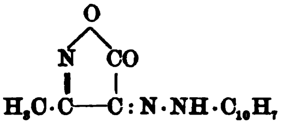


ist auch durch Einw. von Hydroxylamin auf die alkal. Lsg. des Acetessigesterphenylhydrazons erhältlich. — *o-Anisylhydrazon* (VII.), orange; F. 172—173°. Das der Verb. VI. analoge Halbhydrat zers. sich bei 170°. — Bei dem Vers., letztere Substanz aus Acetessigesteranisylhydrazon u. $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ in alkal. Lsg. herzustellen,

VIII.



IX.



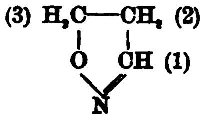
entstand durch Einw. des Alkalis auf das Hydrazon, infolge von CO_2-Abspaltung, das *o-Anisylhydrazon des Brenztraubenaldehyds*, $CH_3CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3)^2$, in violettroten Nadeln (aus A.) vom F. 150°. — *o-Tolylhydrazon* (VIII.), F. 154—155°. — *p-Tolylhydrazon*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, F. 202°. — *α-Naphtylhydrazon* (IX.), ziegelrot; F. 168—170°. — *β-Naphtylhydrazon*, $C_{14}H_{11}N_3O_2$, rot; F. 200°. — *p-Oxyphenylhydrazon*, hochrot; F. 219—220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1159—66. 24/5. [Mai]. Pisa.)

STELZNER.

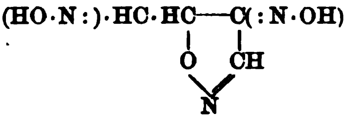
Roland Scholl, *Über eine Bildungsweise von Isoxazolinderivaten aus Ketoaldehyden und Isonitrosoketonen.* Bei der Einw. von salzs. $NH_2 \cdot OH$ auf Isonitrosoketone, $R \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot R'$, sind an Stelle der zu erwartenden Glyoxime, $R \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C \cdot (:N \cdot OH) \cdot R'$, von verschiedenen Forschern Körper erhalten worden, welche alle die Gruppe N_2O_2 enthalten und sich in ihren physikalischen Eigenschaften (Schwer-, bezw. Unlöslichkeit in W. und organischen Solventien, Fähigkeit, mit SS. und Alkalien Salze zu bilden, plötzliche Zers. beim Erhitzen) als zu einer gemeinsamen Klasse von Verbb. gehörig erwiesen. Den Vf. hat die eingehende Unters. der so aus Isonitrosoaceton u. aus Phenylglyoxal, bezw. Isonitrosoacetophenon erhaltenen

Substanzen $C_6H_9N_3O_3$ und $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (vgl. das folg. Ref.) zu der Annahme geführt, daſs in allen diesen Körpern *Derivate des Isoxazolins* (I.) vorliegen. Demgemäſs erteilt er den fraglichen Verbb. die folgenden Formeln: 1. Die von MIOLATI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. I. 387; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 620; C. **95**. II. 85) aus Glyoxal, OHC·CHO, erhaltene *Verbindung $C_4H_5N_3O_2$* ist *3-Oximidomethyl-2-isoxazolonoxim* (II.). — 2. Die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3578;

I.

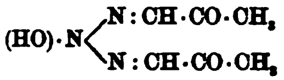


II.

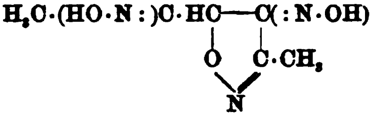


C. **91**. I. 316) aus Isonitrosoaceton dargestellte *Verbindung $C_6H_9N_3O_3$* kann, da sie nicht weiter oximierbar ist, nicht die von JOVITSCHITSCH (Bericht Dtsch. chem. Ges. **28**. 2673; C. **95**. II. 1120) ihr beigelegte Formel III. besitzen; sie ist vielmehr (vgl. das folg. Ref.) als *1-Methyl-3-α-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim* (IV.) anzusprechen. — 3. Die von CLAISEN und HORI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 137; C. **91**. I. 354) aus

III.

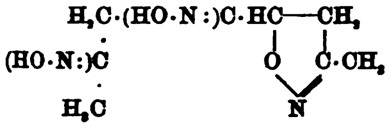


IV.

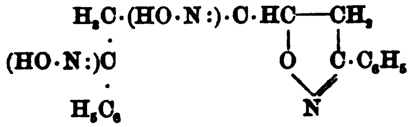


Acetessigaldehyd, $CH_3CO·CH_2·CHO$, gewonnene *Verbindung $C_8H_{13}N_3O_3$* wäre, da sich bei 1,3-Ketoaldehyden an der unter Mitwirkung von $NH_2·OH$ erzeugten Ringschlieſsung nur C-Atome des einen Ketoaldehydmoleküls beteiligen, als *1-Methyl-3-α,γ-dioximidobutyl-isoxazolin* gemäſs V. zu schreiben, und dementsprechend auch die *Verbindung $C_{18}H_{17}N_3O_3$* aus Benzoylessigaldehyd, $C_6H_5·CO·CH_2·CHO$ (dieselben Autoren, l. c.) nach VI. als *1-Phenyl-3-γ-phenyl-α-γ-dioximidopropyl-isoxazolin*. — 4. Die vom Vf.

V.

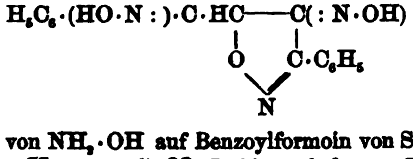


VI.



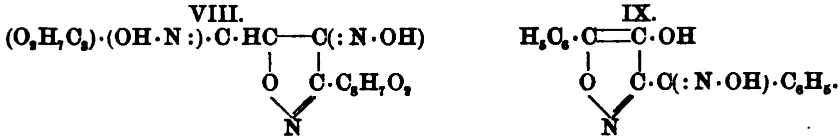
(l. c.) aus Isonitrosoacetophenon und von MÜLLER und v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2560; C. **89**. II. 914) aus Phenylglyoxal dargestellte *Verbindung $C_{16}H_{13}N_3O_3$* (vgl. auch das folg. Ref.) ist analog 2. als *1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxim* (VII.) zu bezeichnen. — 5. Der von ANGELI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 465; C. **93**. I. 529) aus Isonitrosohomoacetopiperon, $(CH_2O_2)·C_6H_3·C·(:N·OH)·COCH_3$ u. $NH_2·OH$, erhaltenen *Verbindung $C_{20}H_{17}N_3O_7$* ist die Konstitution VIII. zu geben.

VII.



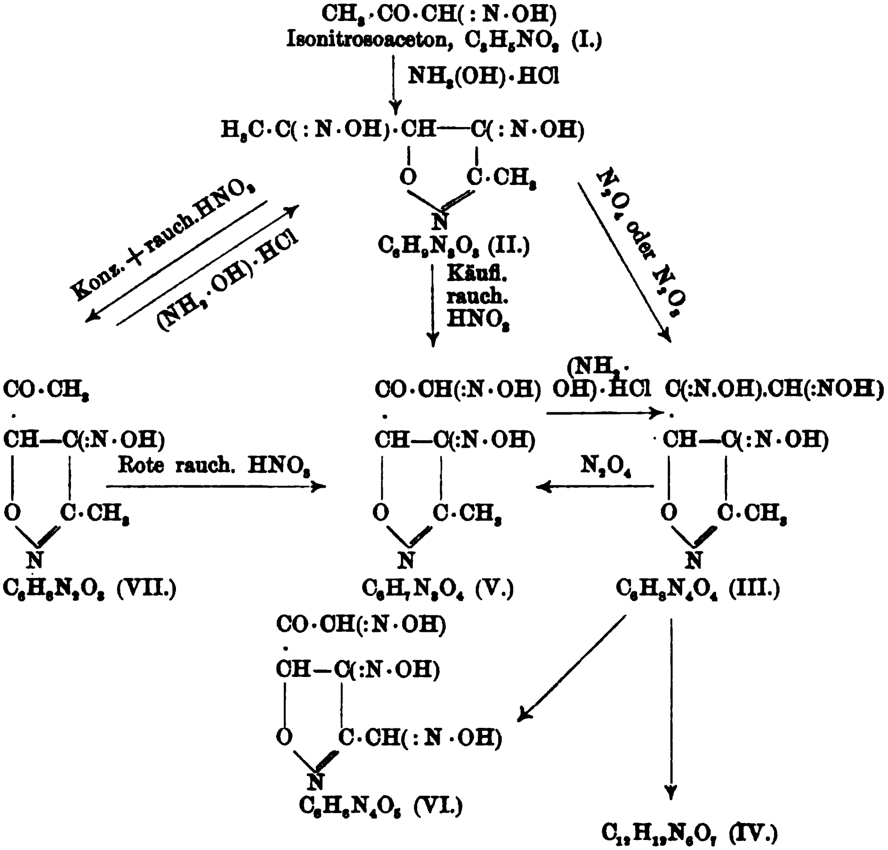
Der bei der Einw. von $NH_2·OH$ auf Benzoylformoin von SÖDERBAUM u. ABENIUS Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3471; C. **93**. I. 304) erhaltenen *Verbindung $C_{16}H_{13}N_3O_3$*

teilt Vf., unter Berücksichtigung, dafs diese Substanz nicht oximierbar ist, und der von Abenius (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 710; C. **94**. I. 765) gemachten Beobachtung,



dafs Benzoylformoin nicht als Triketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, sondern tautomer als $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ reagiert, die Formel IX. zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1287—92. 14/6. [Ende Mai]. Karlsruhe.) Stelzner.

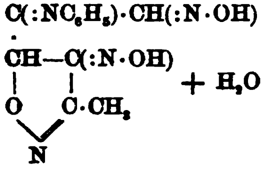
Roland Scholl und **Moritz Baumann**, *Zur Kenntnis des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims.* Vff. haben das aus Isonitrosoaceton (I.) und salzs. $NH_2 \cdot OH$ erhältliche *1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim* (II.), dessen Konstitutionsformel im vorangehenden Referat abgeleitet wurde, der Einw. von N_2O_4, N_2O_3 und HNO_3 verschiedener Konzentration ausgesetzt und dabei eine Reihe von Verbb. erhalten, deren Zusammenhang untereinander sich aus folgender Tabelle ergiebt:



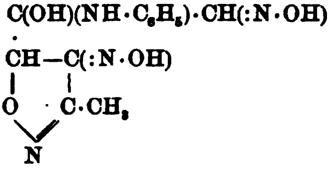
Darst. von *1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim* (II). Zur sd. wss. Lsg. von 32 g Isonitrosoaceton giebt man eine gleichfalls sd. konz. wss. Lsg. von $(NH_2 \cdot$

OH)·HCl, wegen der starken Dampfentw., portionsweise zu, erhält die dunkelgefärbte Fl. noch 5 Min. im Sieden, läßt dann erkalten und gießt von auskrystallisiertem $(NH_2 \cdot OH) \cdot HCl$ ab. Da die Verb. sowohl in starken SS. wie Alkalien l. ist, so fällt man sie aus ihrer Lsg. in Ammoniak durch Zusatz von Eg. bis zur eben sauren Rk. aus, wäscht den Nd. erst gründlich mit W., dann mit A. und schließlich mit Ä., worauf man das Auflösen in NH_3 und Fällen mit Eg. mehrfach wiederholt. — Einw. von N_2O_4. Unter Kühlung mit W. fügt man zur Lsg. von 15 g N_2O_4 in 300 g gewöhnlichem Ä. unter Schütteln 20 g des Isazolonoxims; es entsteht *1-Methyl-3-dioximidoäthyl-2-isoxazolonoxim* (III.) (feine, gelbliche Nädelchen aus W.; F. 221° unter Zers.; ll. in h. W., A., Eg., Alkalien; giebt, mit NH_3 übergossen, ein in k. W. swl. gelbes Ammonsalz). Läßt man bei der Darst. dieser Verb. die äth. Reaktionsfl. unter häufigem Umschütteln in lose verkorkten Gefäßen mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, so geht der ursprüngliche Krystallbrei allmählich unter Gasentw. in Lsg. Nach Zugabe von W. kocht man den Ä. fort und erhält dann noch 20 bis 30 Min. im Sieden, wobei das zunächst vorhandene dicke Öl in Lsg. geht und sich ein weißes Pulver abscheidet, welches man mit W. auskocht u. mit A.-Ä. abwäscht. Man hat eine *Verbindung* $C_{12}H_{12}N_6O_7$ (IV.) (weiße, in $CHCl_3$, Aceton ll., sonst wl. Nädelchen aus $CHCl_3$ + A.; bräunt sich bei 254°, schm. bei 267°; verpufft bei raschem Erhitzen) erhalten, die wahrscheinlich das *Anhydrid des 1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxims* (V.) darstellt. — Das *1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim* (V.) (gelbliche, glänzende Nädelchen aus h. W., F. 91°, enthält 1 Mol. Krystallw., das im Vakuum über Schwefels. leicht abgegeben wird; wl. in CS_2, sonst ll.; auch in h. W., wss. Alkalien und SS.) findet sich in der wss. Mutterlauge des Anhydrids u. wird in größerer Menge wie folgt erhalten: Zur Lsg. von 20 g 1-Methyl-3-oximidoäthyl-isoxazolonoxim in 300 g gewöhnlichem Ä. giebt man unter Wasserkühlung, jedoch ohne umzuschütteln, 18 g N_2O_4. Nach zweitägigem Stehen filtriert man die fast klare Lsg., entfernt durch W. Salpeters. und N-Oxyde, giebt reines W. hinzu u. verdunstet den Ä. Man erhält ein dickes Öl, aus welchem innerhalb einiger Tage Krystalle (A) in das W. hineinwachsen, während sich das Öl in eine klebrige M. (B) verwandelt hat. Unters. der Mutterlauge (C) siehe unten. A trennt man mechanisch von B und kocht B einige Zeit mit W., wobei teilweise Lsg., teilweise Abscheidung des ebenbeschriebenen Anhydrids IV. eintritt. Zur Entfernung von noch anhaftendem Isoxazolonoxim (II.) pulvert man A, trocknet über H_2SO_4, l. in k. $CHCl_3$ und fällt mit PAe. die reine Verb. V. aus. In der Mutterlauge C befindet sich noch eine dritte Substanz, welche bisher nur in Form eines zwischen 70—80° schm., noch nicht näher untersuchten Hydrazons isoliert wurde. — Unters. des 1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxims (V.). a. Na-Salz, $C_6H_6N_3O_4Na$, feine Nädelchen.

VIII.



IX.

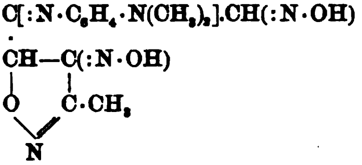


— b. Ag-Salz, $(C_6H_7N_3O_4)_2 \cdot AgOH$, feine, gelbliche Nädelchen aus W. — c. Einw. von salzs. $NH_2 \cdot OH$ in wss. Lsg. regeneriert die Verb. III. — d. Phenylhydrazin in k. alkoh. Lsg. erzeugt ein Hydrazon $C_{12}H_{13}N_5O_3$, gelbe Krystalle vom F. 234° (unter Zers.). — e. Anilin wird zu einer *Verbindung* $C_{12}H_{14}N_4O_4$ addiert, dicke Krystalltafeln aus W.; wl. in Ä., Bzl., $CHCl_3$; in h. W. und organischen Lösungsmitteln ll.; wird beim Kochen mit H_2SO_4 in die Komponenten gespalten. Konstitution VIII oder IX.

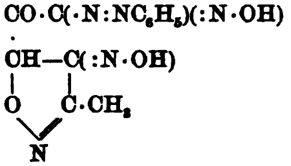
— f. Einw. von Dimethyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)^1 \cdot [N(CH_3)_2]^4$, ergiebt die *Verbindung* $C_{14}H_{17}N_5O_2$ (X.), rotviolette, metallisch glänzende Nadeln aus A.; F. ca. 206° unter Zers. — g. Alkal., eisgekühlte Diazobenzolchloridlsg. scheidet aus der konz. wss. Lsg. eine *Verbindung* $C_{12}H_{11}N_5O_4$ (XI.) ab, die aus Bzl. in dunkelroten, verfilzten Nädelchen krystallisiert, welche bei 208° unter lebhafter Zers. schmelzen.

Einw. von rauchender Salpeters. auf 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim (II.). Käufliche, rauchende HNO_3 (D. 1,51) erzeugt — bei Anwendung von Eiskühlung — in erster Phase zunächst *1-Methyl-3-acetyl-2-isoxazolonoxim* (VII.) u. hieraus in zweiter das eben beschriebene Dioximketon V.; die Einzelheiten dieser Rk. lassen sich besser verfolgen bei Anwendung einer Mischung von HNO_3, D. 1,335 (zum Lösen des Dioxims II.) u. D. 1,51 (zur Einleitung der eigentlichen Rk.). Aus der dunkelbraunen Fl., die man nach dem Ablaufenlassen der Rk.,

X.



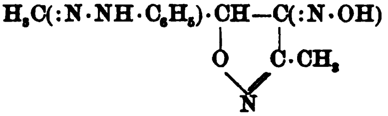
XI.



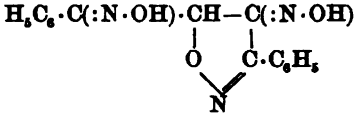
ohne zu kühlen oder zu erwärmen, erhält, läfst sich die Verb. VII. zwar nicht als solche isolieren, ihr Vorhandensein jedoch durch Einw. von Phenylhydrazin, wobei ein *Hydrazon*, $C_{12}H_{14}N_4O_2$ (XII.) (gelbe Krystalle aus A.; F. ca. 208°), entsteht, und von $NH_2 \cdot OH$, wobei das Dioxim II. regeneriert wird, erweisen. Erwärmt man die dunkelbraune Fl. jedoch, so schlägt ihre Farbe in hellgelb um, und sie enthält dann das Dioximketon (V.), welches durch Überführung in das Trioxim III. identifiziert wurde.

Einw. grüner Salpetersäure auf 1-Methyl-3-dioximidoäthyl-2-isoxazolonoxim (III.). Die „grüne“ Salpeters. wird erhalten durch Zusatz von W. zu mit N_2O_3 gesättigter, käuflicher, rauchender S.; sie löst das Trioxim (III.) in einigen Minuten auf, wobei man einer allzustarken Gasentw. durch Kühlen zu begegnen hat.

XII.



XIII.



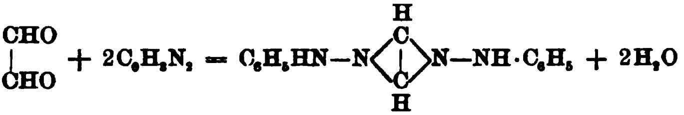
Im Verlaufe einiger Tage scheiden sich aus der dunklen Fl. gelbliche Prismen vom F. 158° ab, die man aus Aceton + $CHCl_3$ umkrystallisiert; sie stellen das *1-Oximidomethyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim* (VI.) dar, das in Aceton ll., in h. A. wl., sonst unl. ist, beim Kochen mit W. unter Entw. von HCN zers. wird, ein wl. gelbes NH_4- und ein gegen h. W. beständiges, amorphes, gelbes Ag-Salz besitzt und Fehling'sche Lösung dunkelgrün färbt, ohne aus derselben beim Kochen Cu_2O abzuscheiden.

Zur Darst. des 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxims (XIII.) (vgl. das vorangehende Referat) wird eine verbesserte Methode beschrieben. Die Einw. von konz. HNO_3 auf diese Verb. ergab kein in reiner Form gewinnbares Prod.; 48-stündiges Erhitzen mit konz. HCl auf 160° bewirkte Spaltung in Benzoës., NH_4Cl und etwas $(NH_2 \cdot OH)HCl$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1292—1313. 14/6. [Ende Mai.] Zürich und Karlsruhe.) Stelzner.

H. Lloyd Snape und **Arthur Brooke**, *Laurent's Amaron.* (J. Chem. Soc. London **71**. 528—32. — C. **97**. I. 648.) Bodländer.

Hans Rupe und **Joh. Větečka**, *Über unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen* (IV.). Ähnlich wie auf Chloracetanilid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1717; C. **95**. II. 489) und Chloracetamid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 622; C. **96**. I. 917) wirkt Phenylhydrazin auch auf das aus Chloracetylchlorid und Dimethyl-p-phenylendiamin entstehende *Chloracetyldimethyl-p-phenylendiamin*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot (CO\cdot CH_2Cl)$ (weifse Nadeln; F. 146—147°), ein unter B. eines *asymmetrischen Phenylhydrazidoacetdimethyl-p-phenylendiamins*, $NH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (gelbliche Nadeln; F. 134—135°). Die aus dieser Substanz mittels N_2O_3 dargestellte *Nitrosoverbindung*, $NO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (F. 165°), erwies sich als identisch mit der aus *Anilidoacetdimethyl-p-phenylendiamin*, $HN(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (weifse Krystalle; F. 132—134°), erhältlichen. — Ferner werden in dieser vorläufigen Mitteilung die FF. der Benzaldehyd-, Acetessigester- u. Acetylverb. des obigen as. Phenylhydrazidokörpers zu 184—185°, 185°, bezw. 158° angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1101. 24/5. [10/5.] Chemie-Schule Mülhausen i/E.) Stelzner.

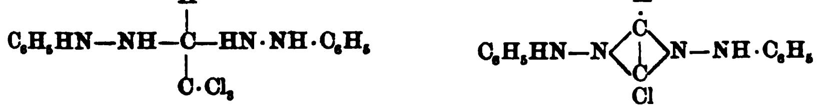
H. Causse, *Einwirkung von Chloralhydrat auf Phenylhydrazin. Diphenylglyoxazol und seine Derivate.* Bei der Einw. von Chloralhydrat auf Phenylhydrazin entsteht das leicht zers. *Trichloräthylidendiphenylhydrazin*, welches bald nach seiner B. Cl abspaltet. Da die Abspaltung von Cl an die Zers. erinnert, welche Chloralhydrat in Ggw. von Resorcin erleidet, wobei Glyoxylacetal entsteht, so betrachtet Vf. die bei der Zers. des Trichloräthylidendiphenylhydrazins entstehenden Prodd. als *Diphenylglyoxazolderivate.* Das Diphenylglyoxazol würde selbst durch Vereinigung von 1 Mol. Glyoxylaldehyd mit 2 Mol. Phenylhydrazin entstehen:



Glyoxylaldehyd Diphenyloxazol.

Trichloräthylidendiphenylhydrazin (I.). 20 g Phenylhydrazin werden mit 1 l einer 20%igen NH_4Cl-Lsg. einige Minuten zum Sieden erhitzt und die abgekühlte Lsg. mit einer Lsg. von 10 g Chloralhydrat in 100 ccm H_2O versetzt. Aus der zuerst entstehenden milchigen Lsg. scheiden sich nach einiger Zeit farbl., weifse Krystalle aus, welche nach der Entfernung der Laugen sofort gelb werden unter Entw. von HCl. Wenn die Entw. von HCl aufgehört hat, ist eine schwarze, zerbrechliche M. entstanden, welche ein Gemenge gechlorter und hydroxylierter Prodd. darstellt. — *Chlordiphenylglyoxazol* (II.) entsteht bei Einw. von Chloralhydrat auf Phenylhydrazin-

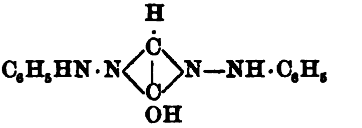
I. II.



phosphat in Ggw. von Glycerin und W., intensiv rotes Krystallpulver, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., verliert bei Einw. von Alkalien oder Essigsäureanhydrid das Cl-Atom, mit A. versetztes Barytw. giebt einen orangeroten, chlorfreien Nd., eine alkoh. Lsg. von Pb-Acetat einen roten, chlorfreien Nd. — *Hydroxydiphenylglyoxazol* (III.), durch Einw. einer Hyposulfitlsg. des Phenylhydrazins auf Chloralhydrat erhalten, orange-

rotes Krystallpulver, F. 146°, zeigt ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Chlorprod. — *Oxydiphenylglyoxazolantimonit*, $C_{28}H_{27}N_8O_3Sb$, bildet sich bei der Einw. von Chloralhydrat auf das weinsaure Doppelsalz von Sb und Phenylhydrazin,

III.



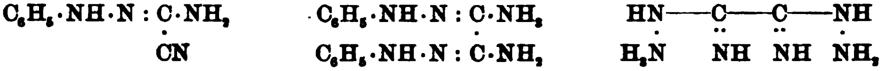
IV.

$$Ba<^{C_{14}H_{12}N_4-O-C_{14}H_{13}N_4}_{C_{14}H_{12}N_4-O-C_{14}H_{13}N_4}$$

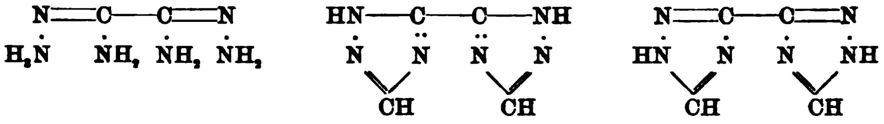
scharlachrotes Krystallpulver, welches durch SS. u. Alkalien leicht in Antimonoxyd und Hydroxydiphenylglyoxazol zers. wird. — *Bariumderivat* (IV.) wird durch Einw. von Barytw. + A. auf eine alkoh. Lsg. von Chlor- oder Hydroxydiphenylglyoxazol dargestellt, orangegelbe Krystalle, unl. in Lösungsmitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1029—32. [10/5.*].) HESSE.

E. L. Rinman, *Über Ditriazolverbindungen aus dem Cyanphenylhydrazin und aus dem Cyanhydrazin.* Erwärmt man *Dicyanphenylhydrazin* (I.; = Additionsprod. von Dicyan, CN·CN + 1 Mol. Phenylhydrazin) in wenig A. mit 1 Mol. Phenylhydrazin oder leitet Cyangas in eine benzolische Phenylhydrazinlsg. ein, so erhält man *Cyanphenylhydrazin* (F. 225—226°), welches mithin ein Additionsprod. von Dicyan + 2 Mol. Phenylhydrazin der Konstitution II. sein dürfte. — *Cyanhydrazin* (III., bezw. IV.) liefert mit der vierfachen Menge Ameisens., bis zur Krystallausscheidung gekocht, *Ditriazol* (V., bezw. VI.; an der Luft verwitternde Blättchen aus

I. II. IV.



IV. V. VI.



Eg. + konz. HCl; swl.; ll. in Alkalien, l. in verd. HCl; krystallisiert aus viel h. W. in haarfeinen Nadeln; sublimiert oberhalb 300° in mikroskopischen Prismen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1193—95. 14/6. [Mai.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über die Phenylhydrazone der Aldehyde.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acet-, Benz- und Salicylaldehyd entstehen nur die seit langem bekannten Hydrazone; die Verbb., welche CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris **15**. 842; **17**. 234; C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 505; C. **96**. II. 169; **97**. I. 649. 763) neben diesen erhalten haben will: *Triäthylidenphenylhydrazin* (*α* und *β*), $C_{18}H_{22}N_4$, *Diphenylhydrazinaldehydat*, $CH_3·CHO·2C_6H_5·NH·NH_2$, sowie die analoge Benzaldehydverb., $C_6H_5·CHO·2C_6H_5·NH·NH_2$, ferner das *Phenylisindazol*, $C_{13}H_{10}N_2$, entstehen unter den von CAUSSE angegebenen Bedingungen überhaupt nicht. Sämtliche analytische Resultate von CAUSSE, auf Grund deren er die Formeln für die genannten Verbb. aufstellte, müssen, wie die Kontrollanalysen des Vf.'s ergeben haben, falsch sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1240—43. 14/6. [24/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Eug. Bamberger, *Notiz über Formylphenylhydrazin.* PELLIZZARI hat kürzlich (Gaz. chim. ital. **26.** II. 430; C. **97.** I. 58) bekannt gegeben, daſs *Formylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$, beim Erhitzen für sich in das schon von RUHEMANN (J. Chem. Soc. London **53.** 850; C. **88.** 1612) beschriebene *Diphenyltetrazolin*, $C_{14}H_{12}N_4$, übergeht. Die gleiche Beobachtung hat auch Voss, ein Schüler des Vf.'s, gemacht und bereits in seiner Dissertation (Zürich 1895) veröffentlicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1263—64. 14/6. [24/5.] Analyt.-chem. Labor. des Polytechnikums. Zürich.)
STELZNER.

J. Ville u. **J. Moitessier**, *Über einige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallchloriden.* — *Phenylhydrazinzinkchlorid*, $ZnCl_2(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2$, prismatische, weiſse Nadeln, wl. in k. W., ll. in sd. W. und A., zers. beim Erhitzen. — *Phenylhydrazinnickelchlorid*, $NiCl_2[C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2]_2$, feine Nadeln, wl. in k. W., k. A., ll. in angesäuertem W., sd. A., zers. bei 200°, ohne zu schm. — *Phenylhydrazinkobaltchlorid*, $CoCl_2(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2$, rosagefärbte Nadeln. — *Phenylhydrazinkadmiumchlorid*, $CdCl_2 \cdot (C_6H_5NH \cdot NH_2)_2$, prismatische Blättchen, wl. in W. — *Phenylhydrazinmagnesiumchlorid*, $MgCl_2(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2$, prismatische Blättchen. — Phenylhydrazin bildet also zu 2 Mol. mit je 1 Mol. Metallchlorid Doppelverbb. Die Unters. wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1242—44. [31/5.*].) HESSE.

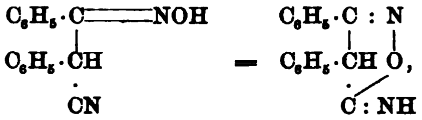
P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über einige neue, aromatische, symmetrische Harnstoffe.* Durch Anwendung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122.** 1130; C. **96.** II. 170) beschriebenen Rk. auf Pseudocumidin, Xylidin etc. wurden neue s-Harnstoffe gewonnen. Diese Harnstoffe wurden alle durch einstündiges Kochen von Guajakolcarbonat mit 3 Tln. der betreffenden Base erhalten. Im allgemeinen krystallisiert der betreffende Harnstoff beim Abkühlen aus der überschüssigen Base aus, es genügt ein einmaliges Waschen des Reaktionsprod. mit 93°/₀ig. k. A. u. zweimaliges Umkrystallisieren aus sd. A., um die Harnstoffe, welche in W. unl., in k. A. wl. sind, rein zu erhalten. p-Xylidin liefert bei dieser Methode nach $^1/_2$ Stde. eine feste M. Das o-Xylidin (v-Amino-3-xylen-1,2) ergab zwei isomere, von dem aus α-o-Xylidin erhaltenen Harnstoff verschiedene Prodd. — 1. *Dipseudocumylharnstoff*, $CO \cdot [NH^5 \cdot C_6H_2(CH_3)_3{}^{1.2.4}]_2$, weiſse Nadeln, verflüchtigt sich bei 280°, ohne zu schm., unl. in W., Bzl. und k. A., wl. in Ä. und Chlf. — 2. *Dixylylharnstoff*, $CO[NH^4 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{1.2}]_2$, aus α-Xylidin, $NH_2{}^4 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{1.2}$, weiſse Nadeln, F. 234—235°, l. in Chlf., Bzl., Nitrobenzol, unl. in W. und Ä. — 3. *Dixylylharnstoffe*, $CO[NH^3 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{1.2}]_2$ u. $CO[NH^4 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{1.2}]_2$ (?), aus o-Xylidin, $NH_2{}^3 \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{1.2}$, werden durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt. Das Prod. der ersten Krystallisation zeigt F. 240—241°, l. in A., Bzl., Chlf. und Nitrobenzol, unl. in W. und Ä., das zweite Prod. hat F. 207—209°, ist leichter l. in A. und zl. in Ä. — 4. *Dixylylharnstoff*, $CO[NH^2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2{}^{1.4}]_2$, aus p-Xylidin, $NH_2{}^2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2{}^{1.4}$, verflüchtigt sich bei 285°, ohne zu schm., unl. in W., k. A., Bzl., Ä., swl. in Chlf., l. in Nitrobenzol. — 5. *Di-p-anisylharnstoff*, $CO[NH^4 \cdot C_6H_4(OCH_3)^1]_2$, aus p-Anisidin, weiſse Nadeln, F. 231—232°, wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Ä., zl. in Nitrobenzol. — Der *s-Harnstoff des o-Anisidins* hat F. 182—183°, nicht 174°, wie MÜLHÄUSER angiebt. — Aus den beiden m-Xylidinen und aus α- und β-Naphtylamin wurden auch die bereits bekannten Harnstoffe gewonnen. — Vff. schlieſsen aus ihren Unterss., daſs die beste Darstellungsmethode von s-Harnstoffen in der Einw. primärer Basen auf die Kohlensäureester von Phenolen speziell auf Guajakolcarbonat besteht. Amine der Fettreihe reagieren ebenfalls gut, sekundäre und tertiäre Amine geben mit Phenolcarbonaten keine Harnstoffe, desgleichen Chinolin- und Pyridinbasen nicht. Primäre Hydrazine liefern dagegen Harnstoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1102—4. [17/5.*].) HESSE.

C. Schall, *Notiz über Pentaphenylbiguanid.* *Pentaphenylbiguanid*, $C_6H_5N \cdot$

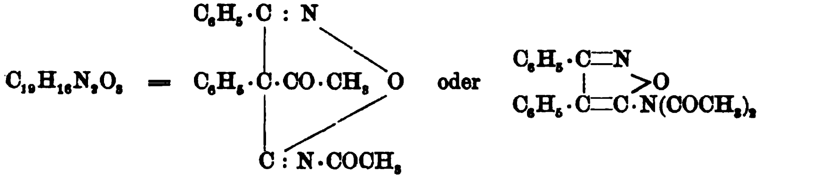
$[C(NHC_6H_5)NC_6H_5)]_3$, F. 160° tritt auch bei der Entschwefelung von Thiocarbanilid auf. Wahrung der Prioritätsansprüche gegenüber W. MARKWALD. (J. pr. Chem. [2] **55**. 416. 17/6. Zürich. Univ.-Lab.) RASSOW.

R. Walther u. **P. G. Schickler**, *Kondensation von Säureestern und Cyaniden mittels Natriumäthylat.* Vff. untersuchten im Anschlufs an FLEISCHHAUER (J. pr. Chem. **47**. 375; C. **92**. I. 286) die Kondensation verschiedener Ester mit Nitrilen. Nitrile der Fettreihe reagieren mit Ausnahme von Propionitril so gut wie gar nicht; Chlor- oder nitrosubstituierte Benzoësäureester reagieren ebenfalls nicht oder anormal.

Cyanäthylphenylketon (*Benzoyläthylcyanid*), $C_6H_5COCH(CN)CH_3$, entsteht in sehr geringer Menge aus den äquivalenten Mengen Benzoësäureester, Äthylcyanid u. Natriumäthylat im Rohr bei 150°. Isoliert als *Phenylhydrazon*, $C_6H_5C(:N_2HC_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CH_3$, kleine, harte Tafeln, F. 100—104°. Die freie Verb. liefs sich nicht isolieren. — *Cyanbenzylphenylketon* (*Cyandesoxybenzoin*), $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CH\cdot CN\end{matrix}$, Darst. am besten, wenn man zu der auf 100° vorgewärmten Mischung von 20 g Benzoësäureester und 17 g Benzylcyanid 6,8 g frisch bereitetes, fein gepulvertes Natriumäthylat (bei 200° getrocknet) auf einmal hinzugiebt; Ausbeute höchstens 20%. Weifse Nadeln aus Lg.; F. 87—90°; ll. in A., Ä., Bzl. u. in h. Lg. u. PAe. Löst sich in ätzenden u. kohlensauren Alkalien, wird aber dadurch u. auch schon durch verd. NH_3 leicht gespalten in Benzoës. und Benzylcyanid; ebenso durch h. verd. SS. Durch konz. Schwefels. bei 120° entsteht Desoxybenzoincarbonsäureamid, durch konz. Salzs. bei 150° Desoxybenzoin. Die neutrale NH_3-Lsg. giebt mit $BaCl_2$ einen weifsen, undeutlich krystallinischen Nd., mit $HgCl_2$ einen weifsen, krystallinischen Nd., der erst durch viel HNO_3 zerlegt wird, mit Fe_2Cl_6 einen hellbraunen Nd. — *Cyandesoxybenzoinphenylhydrazon*, $C_6H_5\cdot C(:N_2C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. B. aus Cyandesoxybenzoïn durch HCl-Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. beim Kochen. Bräunliche Nadeln aus A., F. 169°. — *Cyandesoxybenzoinoxim*, $C_{15}H_{12}N_2O$. Wie das Phenylhydrazon gewonnen; harte Prismen aus wenig A., F. 160—162°. Ist wahrscheinlich kein Oxim mehr, sondern das durch Umlagerung entstehende *Diphenylisoxazolonimid:*



da bei der Spaltung mit HCl kein Hydroxylamin zurückgebildet wird. Giebt, mit Aceton gekocht, ein *Diacetylderivat:*



kleine Tafeln, F. 144—145°. — *Acetylderivat des Cyandesoxybenzoins*, $C_{17}H_{13}O_2N$, durch Kochen mit Acetanhydrid gewonnen. Kleine, harte, unbestimmte Krystalle aus A., F. 99°. — *Desoxybenzoincarbonsäureamid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CONH_2$. B. durch Eintragen von Cyandesoxybenzoin in auf 120° vorgewärmte konz. Schwefels., die mit $^1/_{10}$ Volum rauchender Schwefels. versetzt ist; nach dem Erkalten und Eingiefsen in viel W. Nd., ll. in A., wl. in Ä., fast unl. in k., swl. in h. W.; feine, mkr., farblose Nadeln; F. 172—173°. Beim Kochen mit Alkalien liefert das Amid fast nur Benzoës. und Phenylessigs., die Desoxybenzoincarbons. ist nicht fafsbar, wohl aber

ihr Oxim, Phenylhydrazon und Ester, die direkt aus dem Amid entstehen. — *Oxim der Desoxybenzoincarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$; entsteht aus dem Amid beim Kochen mit NH_4OCl u. A. nach Neutralisation mit Soda. Weifse Krystalle, F. 138—139°; zl. in den gebräuchl. Lösungsmitteln. Ag-Salz, $C_{15}H_{12}O_3NAg$, weifse, fast gelatinöse M., in der Hitze zersetzlich. — *Phenylhydrazon der Desoxybenzoincarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N_2HC_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$; Darst. wie bei dem Oxim. Weifse, mikrokrystallinische M., F. unbestimmt 85—150°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme, ll., hat schwach saure Natur. — $C_{21}H_{17}N_2O_2Ag$, weifses, amorphes Pulver.

Desoxybenzoincarbonsäureäthylester (*Benzoylphenylessigsäureäthylester*), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. B. aus dem Amid durch HCl u. A. bei gewöhnlicher Temperatur. Kleine, rhombische Prismen, aus Lg.; F. 90°; ll. in A., Ä. u. Bzl. Wird durch siedende Alkalien tiefgehend zersetzt. — *Benzolazodesoxybenzoïn*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, entsteht aus Cyandesoxybenzoin durch Diazobenzolchlorid in A. unter Abspaltung der CN-Gruppe. Goldgelbe Blättchen aus A.; F. 159°. — *Imidobenzoylbenzylcyanid* (*Phenacetobenzodinitril*), $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5)CN$, bildet sich quantitativ aus Cyandesoxybenzoin und trocknem NH_3-Gas bei 160—170°. Farblose, glänzende Blättchen, aus A., F. 146°. Regeneriert durch Kochen mit HCl das Keton; Alkalien zerlegen es tiefgehend. Während Cyandesoxybenzoin durch andere synthetische Methoden nicht zu erhalten war, bildet sich Imidobenzoylbenzylcyanid in geringer Menge aus Benzonitril und Phenylacetonitril durch Na (isoliert als Desoxybenzoincarbonsäureäthylester).

o-Chlorbenzoësäureester, m-Brombenzoësäureester, m-Nitrobenzoësäureester lieferten mit Benzylcyanid und Na-Alkoholat keine fafsbaren Prodd., *o-Nitrobenzoësäureester* in sehr geringer Ausbeute ein in länglichen Prismen krystallisierendes Prod. von saurer und basischen Natur und der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}NO_3$ (?); F. 225—230°; geht durch Salzs. im Rohr bei 150° in eine in hellgelben Prismen krystallisierende, basische Substanz, F. 80°, über Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_2$ (?).

Phtalsäurediäthylester giebt mit Benzylcyanid und Natriumalkoholat *Cyanbenzylidenphtalid.*

Kondensation von Ameisensäureäthylester mit Benzylcyanid. Oxymethylenbenzylcyanid (*Phenylcyanoxyäthylen*), $CH(OH):C(C_6H_5) \cdot CN$. B. aus Ameisenester und Benzylcyanid durch Na-Alkoholat unter Ä. bei Ausschlufs von W. und A.; die krystallinisch sich abscheidende Na-Verb. wird nach dem Trocknen im Exsikkator mit W. und Ä. behandelt (zur Entfernung des Benzylcyanids) und dann vorsichtig mit verd. HCl zerlegt. Kleine weifse Blättchen aus A.; F. 157—158°; l. in A., Bzl., h. W., unl. in PAe. Wird durch Alkalien und NH_3 leicht gespalten; die wss. Lsg. reagiert stark sauer; durch Metallsalze entstehen Ndd. ($BaCl_2$: weifs, krystallinisch; $CuSO_4$: blau); Fe_2Cl_6 giebt in starker Verd. eine blauviolette Rk.; ammoniakalische Silberlsg. wird reduziert. Konz. HCl liefert bei 130—140° Phenylessigs., CO_2, CO u. eine amorphe N-haltige Substanz (F. über 300°). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht Benzoës. und CO_2, keine Benzoylameisens.

Verhalten des Oxymethylenbenzylcyanids gegen Ammoniakgas. — *Diphenylcyanvinylamin*, $NH{<}{CH:C(C_6H_5) \cdot CN \atop CH:C(C_6H_5) \cdot CN}$, bildet sich aus Oxymethylenbenzylcyanid durch trockenes NH_3-Gas bei 160°. Goldgelbe Blättchen aus A.; F. 175°; l. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. und Eg. Löst sich in viel Alkali mit intensiv gelber Farbe, durch SS. tritt Entfärbung ein; beim Erhitzen oder Schmelzen mit Alkalien tritt Zers. ein; durch Kochen mit HCl werden die Komponenten zurückgebildet. Ein Benzoyl- oder Acetylderivat wurde nicht erhalten, auch kein zur Formel passendes Ag-Salz. — Durch Methylamin bildet sich bei gleicher Behandlung *Diphenylcyanvinylmethylamin*, $CH_3N[\cdot CH:(C_6H_5)CN]_2$, gelbe Nadeln, F. 88—89°, in den gewöhnlichen

Mitteln l.; dagegen liefert Methylamin in alkoh. Lsg. weifse Nadeln, F. 73—75°, in A. und Bzl. l., in PAe. unl., wahrscheinlich: $CH_3 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5)CN$. — *Anilidomethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$. B. aus Oxymethylenbenzylcyanid und Anilin beim Kochen mit A. Gelblichweifse Nadeln, F. 155—156°; l. in h. A. und in Bzl. Wird durch Kochen mit SS. u. Alkalien nicht verändert; Fe_2Cl_6 giebt eine gelbe Fällung. In Eg. mit $NaNO_2$ behandelt, entsteht ein gelber Körper, F. 51°, dessen Analyse nicht auf das Nitrosoderivat stimmt; daneben ein rötlicher, F. 107 bis 110°. — *Benzoyloxymethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht nach SCHOTTEN-BAUMANN; lange, weifse Nadeln, F. 116—117°; l. in Bzl., nicht in PAe. In Alkali unl.; die alkoh. Lsg. reagiert neutral und giebt mit Fe_2Cl_6 Gelbfärbung.

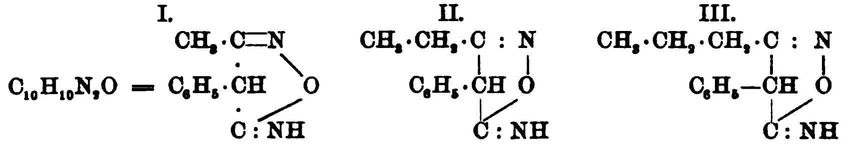
Einwirkung von PCl_5 auf Oxymethylenbenzylcyanid. *Verbindung* $C_{18}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(CN) : C : C : C(CN) \cdot C_6H_5$ (?) entsteht durch PCl_5 beim Erwärmen auf 90°. Verfilzte, weifse Nadeln; F. 186—187° (sintert bei 182°); l. in Bzl., wl. in absolutem A.

Einw. von Hydroxylamin auf Oxymethylenbenzylcyanid. *Verbindung* $C_9H_8N_2O = C_6H_5 \cdot C(CN) : CH : N(OH)H$ (?) entsteht durch NH_4OCl in A. Weifse Nadeln oder breite Tafeln; F. 98°; l. in A., Bzl., Chlf. Konz. HCl spaltet in Hydroxylamin, NH_3 und Phenylessigs. — Die beim Verestern und beim Behandeln des Oxymethylenbenzylcyanids mit Diazobenzolchlorid erhaltenen Verbb. wurden nicht weiter untersucht.

Cyanbenzylmethylketon (*Acetobenzylcyanid*), $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_3$; aus je 1 Mol. Essigester, Benzylcyanid und Na-Äthylat wie oben gewonnen. Weifse Prismen aus verd. A., F. 89—90°; ll. in A. und Bzl.; swl. in h. W.; l. in Alkalien unter allmählicher Zers.; Fe_2Cl_6 giebt eine grüne Färbung.

Einw. von Hydroxylamin auf Acetobenzylcyanid. *Methylphenylisoxazolonimid* (I.) bildet sich aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in A. Weifse Nadeln; F. 112—113°; l. in A. und Bzl. Liefert bei der Spaltung mit konz. HCl Ammoniak und kein Hydroxylamin.

Cyanbenzyläthylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. B. aus Propionsäureester, Benzylcyanid und Na-Äthylat bei Wasserbadtemperatur ohne Verdünnungsmittel. Wasserhelle, harte Täfelchen aus A.; F. 58°; ll. in A., Ä. und Bzl. Zers. sich rasch in Berührung mit Alkalien. — *Äthylphenylisoxazolonimid* (II.). B. wie bei der Methylverb. Weifse Nädelchen aus A.; F. 70—71°; l. in A., Ä., Bzl. Verhalten wie oben. — *Cyanbenzylpropylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. B. wie bei Cyanbenzyläthylketon unter Anwendung von Buttersäureester. Ist ein Öl und giebt, mit NH_4OCl wie oben behandelt, *Propylphenylisoxazolonimid* (III.), lange, weifse Nadeln; F. 107—108°; l. in A. und Bzl. Verhalten wie bei den Homologen.



Cinnamylbenzylcyanid, $C_{17}H_{13}NO + H_2O$, wobei nicht festgestellt, ob das Mol. H_2O chemisch gebunden oder als Krystallw. vorhanden ist. B. aus Zimmtsäureester wie oben, in Ätherlsg. Kleine, filzige Nadeln aus Bzl. durch PAe.; F. 162—163°; l. in A., Bzl. u. h. PAe.; mit Fe_2Cl_6 goldgelbe Farbe, in der Hitze rotbraun. Verliert bei 150° kein W.; liefert mit Methylalkohol und HCl Cinnamylphenylessigsäuremethylester.

Bei der Kondensation von *Phenylessigsäureester* mit Acetonitril und Natrium-

äthylat entsteht nur Phenacetophenylessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, F. 76—78°. Das Acetonitril tritt nicht in Rk.

Phenylacetobenzylcyanid (*Cyandibenzylketon*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$, Darstellung aus Phenylessigester, Benzylcyanid u. Natriumäthylat wie Cyanbenzyläthylketon. Kleine, weiße Krystalle aus A.; F. 85—86°; l. in A., Ä., Eg. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird dadurch langsam zerlegt; konz. HCl zerlegt es bei 150° unter B. von Dibenzylketon, NH_3 u. CO_2. Reduktionsverss. mit Na und Na-Amalgam liefern Spaltungsprodd.; trockenes NH_3 bei 170° Dibenzylcyanid (?). — *Benzylphenylisoxazolonimid*, $C_{16}H_{14}N_2O$; B. siehe oben. Tafelförmige, lange Krystalle; F. 107—108°. Konz. HCl liefert bei 150° kein Hydroxylamin, HCl-Gas ein Salz $C_{16}H_{15}N_2OCl$, weißer Nd. — *Phenylhydrazinderivat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (?). B. durch Phenylhydrazinacetat in wss.-alkoh. Lsg. Kleine Nadeln, färben sich am Licht gelb; F. 119—120°; l. in A. und Eg. — *Phenacetophenylessigsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$; aus dem Cyanid durch CH_3OH u. HCl. Glänzende, weiße Nädelchen aus Bzl. u. PAe., F. 66—67°; l. in A., Bzl., Eg.; unl. in k. PAe. — Ebenso entsteht der *Äthylester*, F. 77—78°. — *Phenacetophenylessigsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Cyanid durch HCl in Eisessiglsg. Glänzende Schuppen aus A.; F. 162—164°; wl. in A., ll. in Eg. Kalte SS. u. Alkalien lösen nicht, in der Hitze zerspalten die letzteren das Amid. Liefert mit Phenylhydrazin in Eg. unter NH_3-Abspaltung eine *Substanz*, $C_{22}H_{18}N_2O$, F. 228°, l. in Alkalien, giebt ein Natriumsalz (wahrscheinlich 1,4-Diphenyl-3-benzylpyrazol-5-on). (J. pr. Chem. [2.] **55**. 305—56. 17/5. [1894.] Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) RASSOW.

A. Reychler, *Beitrag zum Studium des Cumarins.* Nach BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **90**. 37; C. **80**. 130) entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid Acetylsalicylaldehyd. Beim Erhitzen von 61 g reinem Salicylaldehyd mit 102 g Essigsäureanhydrid auf 180° (Rohr) und fraktionierter Dest. des Einwirkungsprod. erhielt Vf. direkt *Cumarin*, F. 70°, Kp. 297—299°. Es scheint also, daß bei Anwendung reiner Materialien und bei genügend hoher Temperatur die PERKIN'sche Rk. ohne Zusatz von Na-Acetat verläuft. Vf. schreibt die Abweichung seiner Resultate von denen BARBIER's (l. c.) auch der Anwendung von reinem Salicylaldehyd zu. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **17**. 515—17. 20/5.) HESSE.

Herbert N. Mac Coy, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid.* Bei der Einw. von Salzs. auf Carbodiphenylimid, $C(:N \cdot C_6H_5)_2$, entstehen zwei verschiedene HCl-Additionsprodd.: $C(:N \cdot C_6H_5)_2 \cdot HCl$ und $C(:N \cdot C_6H_5)_2 \cdot 2HCl$ (LENGFELD u. STIEGLITZ, Amer. Chem. J. **17**. 107; C. **95**. I. 634). Das erstere von diesen dürfte, da es mit $Na \cdot OC_2H_5$ leicht unter B. von Äthylisocarbanilid, $C(\cdot OC_2H_5)(:NHC_6H_5)(:N \cdot C_6H_5)$, reagiert, die Formel eines Chlorids, $ClC(\cdot NHC_6H_5)(:N \cdot C_6H_5)$, besitzen (LENGFELD, STIEGLITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 573; C. **95**. I. 956). Um zu prüfen, ob auch dem zweiten eine ähnliche Konstitution, $ClC(\cdot NHC_6H_5)(:N \cdot C_6H_5) \cdot HCl$, bezw. $Cl_2 \cdot C(\cdot NHC_6H_5)_2$, eigen sei, wurde die Einw. von Bzl. (in Ggw. von $AlCl_3$) auf dasselbe studiert. Die erwarteten Derivate, $(C_6H_5) \cdot C(\cdot NHC_6H_5)(:N \cdot C_6H_5) \cdot HCl$, bezw. $(C_6H_5)_2 \cdot C(\cdot NHC_6H_5)_2$, entstanden jedoch nicht, sondern es wurde eine in zwei ineinander überführbaren Formen (Nadeln vom F. 171°, bezw. rhombische Platten vom F. 184°) existierende gelbe *Verbindung* $C_{26}H_{20}N_4$ (ll. in Bzl., $CHCl_3$, CS_2; wl. in A., Ä.; swl. in Lg.; unl. in W. und Alkali; ll. in verd. HCl) erhalten, die scheinbar ein dimolekulares Carbodiphenylimid, $[C_{26}H_{20}N_4 = 2C(:N \cdot C_6H_5)_2]$, darstellt, vergleichbar mit dem trimolekularen Carbodiphenylimid, $C_3(:NC_6H_5)_6$, von v. MILLER und PLÖCHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1283; C. **94**. II. 98). Eine diesem Ausdruck gebende, symmetrische Formel,

z. B.: $\begin{array}{l} H_5C_6\cdot N:C—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N—C:N\cdot C_6H_5 \end{array}$, ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da die Verb. $C_{26}H_{20}N_4$ bei Einw. von verd. HCl, unter Ersatz von nur einer : $N\cdot C_6H_5$-Gruppe durch O, in eine *Verbindung* $C_{20}H_{15}N_3O$ (farblose Nadeln aus A.; F. 163°; ll. in Bzl., $CHCl_3$, CS_2, Aceton, verd. SS.; zl. in A., Ä.; swl. in Lg.; unl. in Alkalien) übergeht, über welche noch näheres berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1090—94. 24/5. [8/5.] Kent. Chem. Lab. Univ. of Chicago.) STELZNER.

G. G. Henderson u. **M. A. Parker**, *Die Einwirkung von Bromdiphenylmethan auf Natriumacetessigester.* Während Bromtriphenylmethan mit Natriumacetessigester unter B. eines Disubstitutionsprod. $(C[C_6H_5]_3)_2 : C(COCH_3)CO_2C_2H_5$ und von Acetessigester reagiert, giebt Bromdiphenylmethan nur einen monosubstituierten Ester, den *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäureäthylester*, $CH(C_6H_5)_2\cdot CH(COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$. Die Verb. wird durch Erhitzen von einem Molekül Bromdiphenylmethan mit einem Molekül Natriumacetessigester in Ggw. von trockenem Bzl. oder Xylol dargestellt. Man filtriert vom Bromnatrium, dampft ein und krystallisiert aus A. um. Glänzende farblose Nadeln, F. 85°, wl. in A., ll. in Bzl., zersetzt sich bei der Dest. Durch Verseifung mit k. verd. wss. Kalilauge erhält man eine kleine Menge *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäure*, $CH(C_6H_5)_2\cdot CH(COCH_3)CO_2H$, in äufserst unbeständigen, bei 90° schm., bei wenig höherer Temperatur sich zersetzenden Krystallen; auch die Salze sind sehr unbeständig. Verseift man den Ester mit h. verd. alkoh. Kalilauge, so entsteht *β-Diphenyläthylmethylketon*, $CH(C_6H_5)_2CH_2COCH_3$, farblose Prismen, F. 87,5°, Kp. 315°, fast ohne Zers., zl. in A., sll. in Bzl. Das *Oxim*, $CH(C_6H_5)_2CH_2C(CH_3):N\cdot OH$, bildet kleine, farblose Krystalle, F. 86—87°, wl. in A., ll. in Bzl. Das *Semicarbazon*, $CH(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CONH_2$, krystallisiert aus A. in kleinen, weifsen Aggregaten von Nadeln, F. 181°, wl. in A. u. Bzl. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 180. 119—20. [20/5.*].) BODLÄNDER.

Victor Meyer u. **Hermann Weil**, *Über eine Isomere der Triphenylakrylsäure und die Umwandlung dieser in jene.* Vff. geben in Ergänzung der bereits von G. HEYL und V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2776; C. **96**. I. 98), sowie von DAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2839; C. **97**. I. 94) gemachten Angaben, eine detaillierte Beschreibung der Darst. des *Diphenylindons* (I.) und der Überführung desselben mittels Kalischmelze in eine Säure, welche DAHL (l. c.) für *Triphenylmilchsäure*, $C_{21}H_{18}O_3$, hielt, die aber eine *isomere Triphenylakrylsäure* der Formel II., d. h. eine *diphenylierte o-Vinylbenzoësäure* ist:

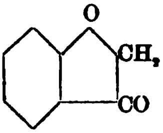
$$\overset{\text{I.}}{\begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ \dot{C} & = & C \\ | & & | \\ C_6H_4 & — & CO \end{array}} + H_2O = \overset{\text{II.}}{\begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ \dot{C} & = & CH \\ | & & \\ C_6H_4\cdot COOH & & \end{array}}.$$

Der Methylester der S. — nach E. FISCHER dargestellt — schm. bei 101—102°. Beide Triphenylakrylss. geben, mit $ZnCl_2$ 2—3 Stdn. auf 200° erhitzt, Diphenylindon (I.). — Die *Triphenylakrylsäure*, $(C_6H_5)_2\cdot C:C(C_6H_5)\cdot COOH$, läfst sich also mit Hilfe des Diphenylindons, in welches sie durch Entziehung von H_2O übergeht, in ihre Isomere verwandeln, doch läfst sich die letztere nicht wieder in die erstere überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1281—84. 14/6. [31/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

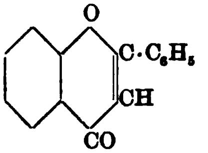
P. Friedländer und **J. Neudörfer**, *Über das Ketocumaran und einige Kondensationsprodukte desselben* (V.; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 297; C. **97**. I. 551). *o-Oxyacetophenon*, $(OH)^2\cdot C_6H_4\cdot(COCH_3)^1$, gewinnt man leichter, als nach dem

Verf. von TAHARA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1306; C. **92**. I. 889), durch Verkochen von diazotiertem o-Amidoacetophenon; es giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° eine aus A. in sechsseitigen Tafeln krystallisierende *Acetylverbindung*, $(CH_3CO \cdot O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (COCH_3)^1$ (F. 89°), aus welcher durch Einw. von Br in CS_2-Lsg. *Acetyl-o-oxy-ω-acetophenonbromid*, $(CH_3CO \cdot O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (COCH_2Br)^1$ (ll. Nadeln aus CS_2 + Lg.; F. 67°; riecht stechend), erhalten wird. Kocht man letztere Verb. mit Kreide und W., so geht sie in *Ketocumaran* (I.) über (weiße, an der Luft sich leicht bräunlich färbende Nadeln aus A.; F. 97°; wl. in W. u. Lg., sonst ll.; flüchtig mit Wasserdämpfen, denen es einen süßlichen Geruch verleiht). Die Löslichkeit dieses Körpers in verd. Alkali spricht dafür, daß der 5-gliederige, O-haltige Ring leicht aufgespalten wird (unter B. von o-Oxybenzylalkohol), u. daß die beständigeren, durch Einw. von Aldehyden auf diese alkal. Lsg. oder auf das Oxyacetophenonbromid erhältlichen *Flavone* einen 6-gliederigen, O-haltigen Ring besitzen und nicht, wie v. KOSTANECKI und KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1886; C. **96**. II. 485) annehmen, als Oxindogenide zu betrachten sind. Erwärmen der Lösung von Ketocumaran in Alkalien ergiebt *Salicylaldehyd*, $(OH)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CHO)^1$, Oxydation mit H_2O_2 oder FEHLING'scher Lsg. ein fuchsinrotes, stickstofffreies Analogon des Indigos, über welches noch berichtet werden soll. — *Flavon* (II.) (gelbliche Krystalle aus A.;

I.

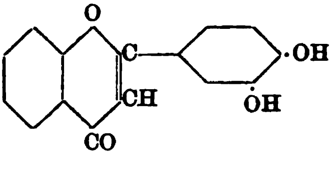


II.

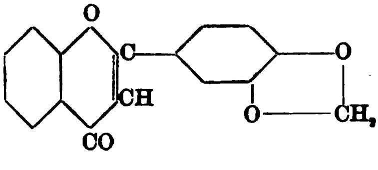


F. 108°; unl. in W. und Alkalien, sonst ll.; Lsg. in konz. Schwefels. orangegelb) entsteht, nach intermediärer B. eines HCl-Additionsprod., durch Einw. von konz. HCl auf die h., alkoh. Lsg. gleicher Moleküle Ketocumaran und Benzaldehyd. — *Dioxyflavon* (III.) aus Ketocumaran und Protokatechualdehyd, $C_6H_3 \cdot (CHO)^1(OH)_2^{3,4}$; bräunlichgelbe Nadeln aus verd. A.; Lsg. in verd. NaOH oder Na_2CO_3 braunrot, in konz. blauviolett, in konz. Schwefels. orange. Färbt Thonerde orange, Fe- und Cr-Beizen braun. — Acetylverb., farblose Nädelchen; F. 134°. — *Methylendioxyflavon* (IV.), aus Ketocumaran und Piperonal; gelbe Nädelchen aus Eg., F. 192°; unl. in

III.



IV.

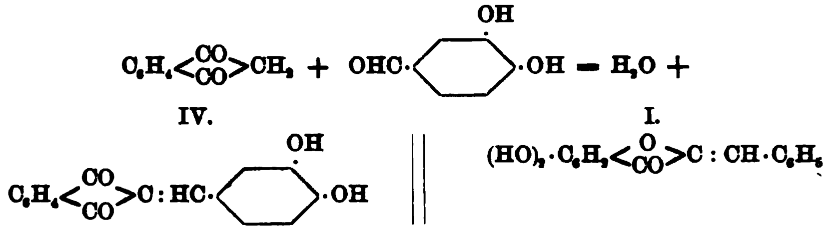


Alkalien; Lsg. in konz. Schwefels. eosinrot. — Das HCl-Additionsprod. dieser Verb. ist rot gefärbt und dissociiert leicht. — Eine Tabelle, welche den Einfluß der verschiedenen Stellung von OH-Gruppen auf die Färbung der Lsgg. von Flavonen in NaOH und konz. Schwefels. zeigt, ist beigefügt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1077 bis 1083. 24/5. [30/4.] Wien.) STELZNER.

St. v. Kostanecki, *Über das 3',4'-Dioxybenzalindandion.* Während Oxyketone (Oxyxanthone, Oxyflavone) allgemein auf Thonerdebeizen gelbe, Oxychinone dagegen rote Färbungen erzeugen, war im 3,4-Dioxybenzalcumaranon (KOSTANECKI, KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1886; C. **96**. II. 485) bereits ein orange färben-

des Oxyketon aufgefunden worden. Die Nuance der Färbung noch weiter nach Rot hin zu verschieben, mufste mit Hilfe solcher Oxyketone gelingen, welche an Stelle des Ring-Sauerstoffes des *3,4-Dioxybenzalcumarons* (nach Vf. Konstitution I.; vergl. dagegen Friedländer, Neudörfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1077; s. vorst. Ref.) eine CO-Gruppe enthalten. In der That erzeugt das beim Erhitzen von *Indandion (α-γ-Diketohydrinden)* (II.) mit Protokatechualdehyd (III.) entstehende *3',4'-Dioxybenzalindandion* (IV.):

II. III. IV. I.



[Bräunlichgelbe Nädelchen aus Bzl. oder A.; F. 257° unter Zers.; die Lsg. in konz. Schwefels. ist gelbrot, in Alkali rötlichviolett (nach einiger Zeit mifsfarbig)] auf Thonerdebeize ein gelbstichiges Rot. — Diacetylverb., $C_{20}H_{14}O_6$. Gelbliche Prismen aus Eg.-A.; F. 186°. — *3',4'-Dioxybenzalindandionmethylenäther* (V.) aus Indandion und Pipiperonal. Intensiv gelbe Nadeln aus Pyridin; F. 209°; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — *3'4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther* (VI.), aus Indandion u.

V.

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C : CH\cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$$

VI.

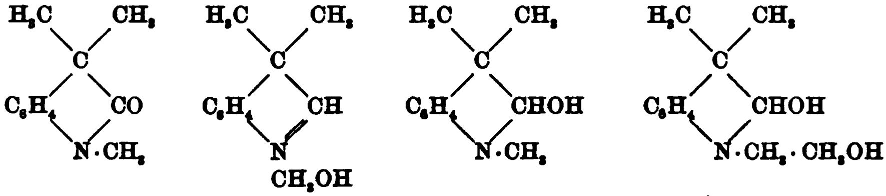
$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C : CH\cdot C_6H_3{<}{}^{OH\,4'}_{OCH_3\,3'}$$

Vanillin. Gelbe Nadeln aus Pyridin-A. oder Eg.; F. 212°; Lsg. in konz. H_2SO_4 kirschrot, in Alkalien gelblichrot. — Acetylverb., $C_{19}H_{14}O_5$. Gelbe, rosettenförmig gruppierte Nadeln aus Eg.-A.; F. 184—185°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1183—86. 14/6. [17/5.] Univ.-Lab. Bern.) Stelzner.

G. Ciamician und **G. Plancher**, *Über die Einwirkung von Jodäthyl auf α-Methylindol (Methylketol).* (Gaz. chim. ital. **27**. I. 389—414. — C. **97**. I. 94.) Fromm.

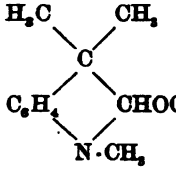
A. Piccinini, *Über das Trimethyloxyindolin (Trimethylindolinol).* Durch Kondensation des Methylphenylhydrazons von Isobutyraldehyd mittels Chlorzink hat K. Brunner eine Base $C_{11}H_{15}NO$ dargestellt, welche zum Trimethylindolinon (I.) oxydiert werden kann. Dasselbe Trimethylindolinon haben Ciamician u. Piccinini durch Oxydation des Trimethyldihydrochinolins dargestellt (vgl. Gaz. chim. ital. **27**. I. 69; C. **97**. I. 93) und nachgewiesen, dafs man dieses Indolinon mit Natrium und A. zu der Base $C_{11}H_{15}NO$ von Brunner reduzieren kann. Die vorliegende Arbeit soll erweisen, ob dieser Base die Formel II. einer quaternären oder die Formel III. einer tertiären Base zukommt. Der Vers. entscheidet für die Formel III., denn die

I. II. III. IV.

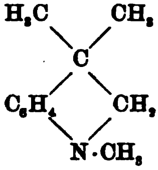


Base addiert schon in der Kälte Jodmethyl unter B. eines Jodmethylats, welches leicht in die Ammoniumbase (IV.) übergeführt werden kann. Wird die Ammoniumbase (IV.) für sich erhitzt oder ihr Jodhydrat mit KOH destilliert, so entsteht infolge einer eigenartigen Rk. die Oxymethylverb. (V.). Die Konstitution der letzteren Verb. kann durch zwei Rkk. erwiesen werden. Erstens verliert die Base (V.) durch Erhitzen mit HJ auf 230° ihre Oxymethylgruppe und wird vermutlich über die Verb. (III.) zu Trimethylindolin (VI.) reduziert, und zweitens addiert die Base (V.) Jodmethyl unter B. des Jodmethylats (VII.).

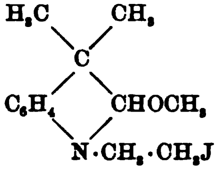
V.



VI.



VII.



Pr-(1^n)-methyl-(3,3)-dimethyl-(2)-oxyindolin (III.), F. 97—98°, addiert in der Kälte Jodmethyl unter B. des Jodmethylats, $C_{10}H_{11}OHNCH_3 \cdot JCH_3$, kleine Prismen aus A., Blättchen aus A.-Ä., ll. in A., welches mit feuchtem Silberoxyd ein in W. l. Hydrat liefert und bei der Dest. mit KOH hauptsächlich in *Pr-(1^n)-methyl-(3,3)-dimethyl-(2)-oxymethylindolin* (V.), kleine Prismen oder rhombische Tafeln aus PAe., F. 41°, wl. in W., ll. in allen anderen Mitteln, übergeführt wird. Verb. V. ist stark basisch, l. sich schon in verd. Essigs., liefert ein ll. Chlorhydrat, ein Chloromerkurat in langen Nadeln aus W., ein Pikrat, F. ca. 230°, u. ein Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$, F. 209—210°. Durch HJ wird Verb. V. bei 230° in *Trimethylindolin* (VI.), F. 184—185°, übergeführt, durch Jodmethyl in der Kälte in das Jodmethylat (VII.), glänzende Prismen aus absol. A., F. 184—185°, l. in W., verwandelt. Mit feuchtem Silberoxyd liefert das Jodmethylat (VII.) ein in W. l., stark basisches Hydrat. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 473—80. 10/6. [3/3.] Bologna. Univ.-Lab. f. allg. Ch.) FROMM.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 38. Abhandlung. *Überführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe.* Die früher (LIEBIG's Ann. **278**. 302; C. **94**. I. 1031) aus Menthonoxim gewonnenen Verbb. zeigen große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellalreihe. Vf. hat Unterss. zur Feststellung ihrer Konstitution unternommen. — *Menthonensäure*, $C_9H_{17}CO_2H$, *aus Menthonitril (Decylensäure)*, entsteht beim Verseifen des Menthonitrils mit Na-Alkoholat bei 120° (Rohr), Kp. 257—261°, D^{20}. 0,918, n^{20}_D 1,45109, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Dioxys., welche bei weiterer Behandlung mit Chroms. β-Methyladipins., F. 81—84°, Kp. 206—212°, liefert. Bei der Oxydation des Menthonoxims kann die Sprengung des Ringes zwischen C_2 und C_3 oder zwischen C_3 und C_4 erfolgen. Im ersteren Falle müßte die entstehende Dicarbons. bei der Oxydation Isopropylbernsteinsäure geben. Die Sprengung ist also zwischen C_3 und C_4 erfolgt. Die hieraus erfolgende Konstitutionsformel der Menthonens. ist mit der von TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 905; C. **96**. I. 1069) für Citronellals. angenommenen Formel identisch. Die aus dem Menthonoxim dargestellten Verbb. (vgl. l. c.) sind in ihren Eigenschaften mit den Verbb. der Citronellalreihe nicht vollkommen identisch. Das Menthonitril und Citronellanitril liefern beim Kochen mit Na-Äthylat zwei verschiedene Amide. Das *Menthonensäureamid*, $C_9H_{17}CONH_2$, zeigt F. 104—105°, Kp_{12}. 165—167°, α_D +0° 25,6′, das *Citronellasäureamid*, $C_9H_{17}CONH_2$, F. 82—83°, Kp_{12}. 165—167°, α_D +0° 24,8′. Auch aus den beiden Säuren werden zwei verschiedene Amide erhalten. Die Ursache dieses Unterschiedes ist

noch nicht klar, da man aus dem Verhalten der SS. auf die gleiche Struktur derselben schliefsen mufs.

Decylsäure aus Menthonoxim. Diese gesättigte S., $C_{10}H_{20}O_2$, entsteht beim Erwärmen von 10 g Menthonoxim mit 10 g KOH und 2 ccm W. auf 220—230° und Destillation des Einwirkungsprod. im Vakuum, Kp. 249—251°, D^{20}. 0,905, n_D 1,4373. — Ag-Salz, $C_{10}H_{19}O_2Ag$. — *Decylsäureamid*, $C_{10}H_{21}NO$, atlasglänzende Blättchen (aus sd. W. oder aus Ä + PAe.), F. 108—109°, schwach rechtsdrehend, unterscheidet sich von dem sehr ähnlichen Menthonensäureamid wesentlich darin, dafs eine alkoh. Lsg. dieses letzteren bei Zusatz von $KMnO_4$ sofort entfärbend wirkt, während bei Anwendung von Decylsäureamid die Farbe beständig ist. Die Decyls. mufs also die Formel $(CH_3)_2CH\cdot CH_2CH_2CH_2CH\cdot(CH_3)CH_2\cdot COOH$ haben. — Bei der B. der Decyls. scheint auch eine *Oxydecylsäure* zu entstehen. — Ag-Salz, $C_{10}H_{19}O_3Ag$.

Menthocitronellol und Menthooxyhydrocitronellol. Der aus Menthonylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$, entstehende A., $C_{10}H_{20}O$, (vgl. Liebig's Ann. **278**. 313; C. **94**. I. 1031) soll *Menthocitronellol* genannt werden. Derselbe mufs die von Tiemann für das natürliche Citronellol angenommene Formel $(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)CH_2\cdot CH_2OH$ haben, wenn bei der Einw. der salpetrigen S. keine Verschiebung der Bindungen stattfindet. — Beim Ersatz des NH_2 des Oxyhydromenthonylamins (l. c.) durch OH entsteht das *Dimethyloktylenglykol* oder *Dimethyl-2,6-oktandiol-2,8*,

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\cdot \overset{}{C}}\cdot(OH)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH.$$

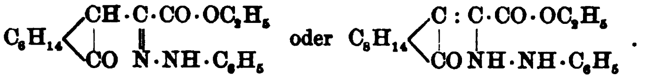
Diese auch als *Oxyhydrocitronellol* zu bezeichnende Verb. ist ein zähflüssiges, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl, Kp_{19}. 153—156°, welches gegen $KMnO_4$ beständig ist, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 W. abspaltet unter B. von Menthocitronellol. — *Menthocitronellal*, $C_9H_{17}COH$, bildet sich bei der Oxydation von 5 g Menthocitronellol mit 2,1 g Chromsäureanhydrid und 10—15 ccm Eg., mit Wasserdampf flüchtiges Öl, Kp_{16}. 86—88°, Kp. 200°, D^{20}. 0,8455, n_D^{20} 1,43903, giebt eine kryst. Disulfitverb. Mit Brenztraubens. und β-Naphtylamin (vergl. Döbner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 354; C. **94**. I. 589) entsteht eine in Nadeln kryst. Verb., F. 214—215° (Citronellal-β-naphtocinchonins. zeigt F. 225°). — *Menthocitronellalsemicarbazon*, $C_{11}H_{21}N_3O$, F. 89°, optisch inaktiv. Die Verb. ähnelt sehr den Semicarbazonen des Citronellals (vgl. Tiemann u. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 34; C. **97**. I. 415). Doch bleibt es noch zweifelhaft, ob künstliches und natürliches Citronellal vollkommen identische Verbb. sind. (Liebig's Ann. **296**. 120—33. 18/5. [11/3.]. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

J. Bishop Tingle, *Die Einwirkung von Oxalsäureäthylester auf Campher.* (II.) (Vgl. J. Chem. Soc. London **57**. 652—55. — C. **90**. II. 242. 444). Die Unters. des Campheroxalsäureesters wurde in der Absicht aufgenommen, einiges Licht auf die Frage zu werfen, ob die 1.3-Diketone wirkliche Diketone oder ungesättigte Hydroxylverbb. sind. *Campheroxalsäureester:*

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:C\cdot OH\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

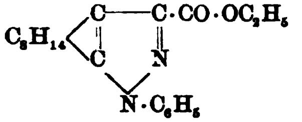
wird in bester Ausbeute durch Behandlung von 1 Mol. Oxalsäureäthylester mit $1^1/_2$ Mol. Campher u. einem Atom Natrium in Ggw. von 300 ccm gut getrocknetem Lg. dargestellt. In Ä. ist die Ausbeute etwas geringer. Bei Anwendung von Natriumäthylat zur Kondensation entsteht nur wenig von dem Ester. Bei der Rk. bildet sich intermediär Natriumcampher, welches dem Natriumäthylat analog wirkt.

Ein Teil des Camphers wird durch den naszierenden Wasserstoff zu Borneol verseift. Während Formylcampher eine starke S. ist, bildet Campheroxalsäureester kein Kupfersalz und wird durch Alkalien in der Wärme schnell zu Campheroxals. reduziert. Mit Phenylhydrazin giebt Campheroxalsäureester in wasserfreiem Ä. ein Monophenylhydrazon oder Phenylhydrazid von der Formel:

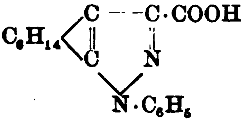


Diese Verb. krystallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Ä. in kleinen, weifsen Nadeln, F. 212°, ist ll. in A., l. in Methylalkohol, wl. in Ä. und Toluol, ist gegen Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, giebt mit konz. Salpeters. purpurblaue Färbung, mit A. und Ferrichlorid keine Färbung. Behandelt man eine Suspension des Phenylhydrazons in wenig A. mit trockenem HCl-Gas, so entsteht *Camphylphenylpyrazolcarbonsäureester* (Formel I.). Aus Ä.-Lg. krystallisiert die Verb. in Bündeln weifser Nadeln, F. 114°, ist ll. in A., l. in Ä., wl. in Lg., giebt mit konz. Salpeters. eine hellgelbe Farbe, wird durch Ferrichlorid aus der alkoh. Lsg. unverändert gefällt, ist unl. in h. Natronlauge und h. verd. Schwefels., ll. in h. Essigs. Die Verb. wird durch Erwärmung der alkoh. Lsg. mit Kalilauge leicht hydrolysiert, u. aus der Lsg. wird durch verd. Schwefels. *Camphylphenylpyrazolcarbonsäure* (Formel II.) ausgeschieden. Aus Bzl. krystallisiert die S. in glänzenden Nadeln, die an der Luft schnell ihren Glanz verlieren, frisch bei 192°, getrocknet bei 197° schm. und wahrscheinlich etwas Krystallbenzol enthalten. Die S. ist sehr wenig l. in W., ll. in Bzl. u. h. Toluol, zl. in Ä., unl. in Lg. Salpeters. giebt keine Färbung, A. und Ferrichlorid giebt braunrote Färbung. In Alkalicarbonaten l. sich die S. unter Kohlensäureentwicklung und wird aus der Lsg. durch Mineralss. gefällt. Die Salze der Schwermetalle sind unl. und amorph.

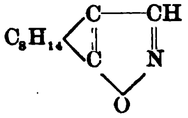
I.



II.

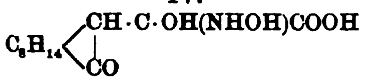


III.

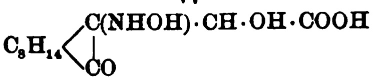


Die *Campheroxalsäure*, $C_{12}H_{16}O_4$, ist gegen Alkalien sehr beständig, sie ist unl. in k., wl. in h. W., bildet aus Lg. hexagonale Krystalle, die denen des Quarzes sehr ähnlich sind. Die verd. Lsg. in Natronlauge entfärbt sofort Kaliumpermanganat. Das Calciumsalz fällt als weifser, flockiger Nd. auf Zusatz von Kalkwasser oder Chlorcalcium und Ammoniak zu einer Lsg. der S.; es ist in Essigs. ll. Die S. bildet sich auch neben dem Ester bei der Behandlung von Äthyloxalat mit Campher u. Natrium in Lg. Mit Hydroxylamin giebt Campheroxals. bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw.

IV.



V.

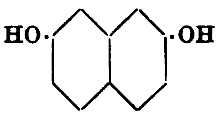


von Mononatriumcarbonat eine Additionsverb. (Formel IV.). Die *Hydroxylaminverbindung der Campheroxalsäure* krystallisiert aus Ä.-Lg. in buschigen Aggregaten farbloser, glänzender Nadeln und in dünnen Tafeln, F. 146,5° unter Zers. Die Verb. ist ll. in W., Methylalkohol und Ä., fast unl. in Lg. und verd. Schwefels. Sie entwickelt aus Natriumcarbonat Kohlens., die Lsg. in Alkalien giebt beim Kochen keine alkal. Dämpfe. Die B. dieser Verb. ist ein Argument gegen die Diketonformel, da

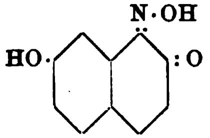
ein Diketon kaum eine beständige Verb. dieser Zus. geliefert haben würde. Die Formel V. ist ausgeschlossen, weil die Verb. bei Erwärmung ihrer Lsg. in Eg. mit Essigsäureanhydrid *Camphylisoxazol* liefert. Diese Verb. von der Formel III. bildet farblose, glänzende Nadeln, F. 124—125°, sublimiert bei 70°, ist ll. in Eg., Ä., Toluol und A., fast unl. in Lg., l. sich in W. oder Natronlauge beim Erwärmen, wird aber beim Abkühlen unverändert ausgeschieden, l. sich in Salpeters. ohne Färbung und giebt auch mit A. und Eisenchlorid keine Färbung. (Amer. Chem. J. **19**. 393—409. Mai. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

R. Nietzki u. **Th. Knapp**, *Über einige Derivate des Dioxynaphtalins.* 2,7-Dioxynaphtalin (I.) wird von N_2O_3 in *1,2,7-Oxynaphtochinonoxim* (II.) (CLAUSIUS, Ber Dtsch. chem. Ges. **23**. 521; C. **90**. I. 716) übergeführt, welches sich durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. in *β-Naphtoldioxim* (III.) (orange Nädelchen aus verd. Essigs.; F. 195°; ll. in A., Ä., Eg., Essigester) umwandeln läfst.

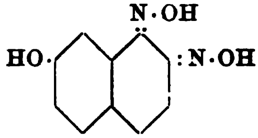
I.



II.

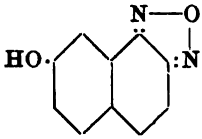


III.

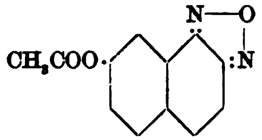


Dieses o-Dioxim geht leicht, z. B. beim Erwärmen mit KOH, über in *7-Oxy-β-naphtochinondioximanhydrid* (IV.) (= *β-Naphtolfurazan;* farblose Nadeln aus A.; F. 213—214°). — Kocht man das *β*-Naphtoldioxim mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein *Acetylprodukt* (V.) der Verb. IV. (seidenglänzende Nadeln aus Lg.; F. 137°), schlemmt man es mit der fünffachen Menge Eg. an und erwärmt mit HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade, so erhält man ein *Trinitro-Dinitrosonaphtol* (VI.) (die Stellung der NO_2-Gruppen ist ungewifs) in gelben, glänzenden, rhombischen Krystallen, das

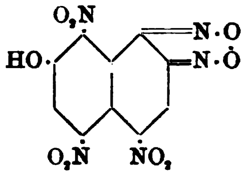
IV.



V.

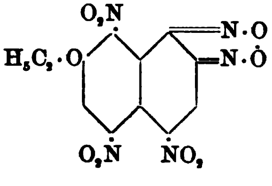


VI.

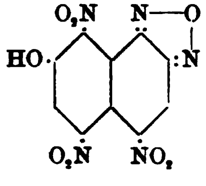


bei 208° schm. und bei noch höherer Temperatur verpufft; das K-Salz, $C_{10}H_2(NO_2)_3(ON)_2OK$ (in W. wl., orangegelbe Blättchen), explodiert bei ca. 260° mit grofser Heftigkeit. Durch Einw. von C_2H_5J auf das letzterem analoge Ag-Salz gewinnt man den in Alkali unl. *Äthylester* (VII.) (hellgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 167°). Das der Verb. IV. entsprechende *Trinitro-β-naphtolfurazan* (VIII.) (glänzende orange Nadeln aus Toluol; ll. in Alkali; das Ba-Salz ist wl. und krystallisiert gut) wird bei Einw. von Salpeters. (D. 1,48) auf das Acetylprod. V. erhalten. — Ein *Dinitrodi-*

VII.

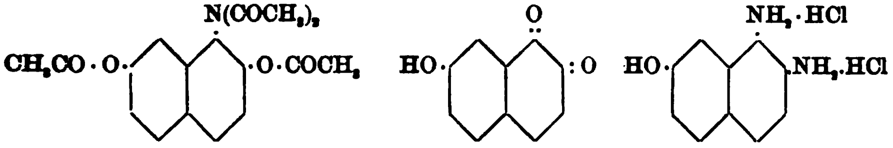


VIII.



nitrosonaphtol entsteht, wenn man in der Kälte Salpeters. auf β-Naphtoldioxim einwirken läfst; es bildet gelbe, verästelte Nadeln vom F. 196°, sein K-Salz, $C_{10}H_5(NO_2)_2(NO)_2OK + H_2O$, spitze, rote Nädelchen (aus W.). — Kocht man das schon von Clausius (l. c.) erhaltene 1-Amino-2,7-dioxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, so entsteht zunächst ein bei 183° schm. *Triacetylderivat*, bei längerer Dauer der Rk. jedoch *Tetraacetyl-1-amino-2,7-dioxynaphtalin* (IX.) vom F. 135°. — *1,2,7-Oxynaphtochinon* (X.) bildet im reinen Zustande kleine, braune Nadeln vom F. 194°;

IX. X. XI.



Clausius hatte es nur als Öl erhalten. — Durch sehr vorsichtige Reduktion des β-Naphtoldioxims mit $SnCl_2$ + HCl kann man das Chlorhydrat des *7,8-Diamido-β-naphtols* (XI.) erhalten, welches aus W. durch HCl fällbar ist. — Das *Triacetylderivat des 7,8-Diamido-β-naphtols*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, schm. bei 244—245°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1119—24. 24/5. [14/5.] Nietzki's Lab. f. organ. Chemie a. d. Univ. Basel.)

Stelzner.

J. Troeger und **F. Bolm**, *Über Sulfonketone der Naphtalinreihe.* Vff. haben festgestellt, dafs durch Eintritt des Naphtalinsulfonrestes die Reaktionsfähigkeit des Acetons gegen die meisten Ketonreagenzien nicht verändert wird; erst durch Eintritt eines zweiten Naphtalin-, Phenyl- oder Tolylsulfonrestes wird die Reaktionsfähigkeit soweit vermindert, dafs die Rkk. erst bei Anwendung von erhöhtem Druck eintreten. — *Mono-β-naphtylensulfonaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7(\beta)$. B. aus naphtalinsulfinsaurem Salz und Monochloraceton in wss.-alkoh. Lsg. (80% der Theorie). Langgestreckte Blättchen aus verd. A. oder Eg., F. 130°, sll. in den gewöhnlichen organ. Mitteln und in h. W., unl. in k. W. Giebt keine Bisulfitverb. und kein Cyanhydrin mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Thiophenol entstehen die normalen Derivv., mit NH_3 ein Acetamin; $KMnO_4$ oxydiert zu Essigs., CO_2 und Naphtalinsulfons. — *Mono-β-naphtylsulfonacetoxim*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (β). Feine, weifse Blättchen aus verd. A., F. 172°, Löslichkeit wie bei dem Keton. — *Mono-β-naphtylsulfonacethydrazon*, $CH_3 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (β), aus den Komponenten bei Ggw. von Natriumacetat. Gelbliche Krystallkörner, F. 147°, l. in A., Eg., Bzl. und Essigäther, unl. in Ä., Lg. und W. — *Mono-β-naphtylsulfonacetonphenylmerkaptol*, $CH_3 \cdot C(SC_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. aus dem Thiophenol und Sulfonketon bei Ggw. von $ZnCl_2$- u. HCl-Gas. Weifse Nädelchen aus A., F. 100°, sll. in den üblichen Mitteln, unl. in W. — *Mono-β-naphtolsulfonacetamin*, $CH_3 \cdot C(NH) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. B. beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lsg. des Sulfonketons. Kleinste, weifse Blättchen, F. 124°, ll. in A., Eg., Essigäther, Bzl., Lg. u. in h. W., unl. in k. W. — *Mono-β-naphtylsulfonmonobromaceton*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. aus dem Naphtylsulfonaceton durch 2 At. Brom in Eg. unter bestimmten Bedingungen. Weifses Krystallpulver aus Eg., F. 130—132°, sll. in Essigäther, Bzl., Eg., A. und Lg., unl. in Ä. und W. — *Mono-β-naphtylsulfondibromaceton*, $C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$. Entsteht aus dem Sulfonketon durch 4 At. Brom in Eg. Feine, weifse Nädelchen aus Eg., F. 155—157°. Bei stärkerem Bromieren entsteht ein Tetrabromid (?).

Disulfonketone wurden aus Naphtylsulfonmonobromaceton durch sulfinsaure Salze in alkoh. Lsg. gewonnen. *Di-β-naphtylsulfonaceton*, $(C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CO$. Feine, weifse Nadeln aus Eg., F. 200°, unl. in A., Ä., Bzl., Lg., W., l. in Eg. und Essigäther. Addiert kein CNH und $NaHSO_3$, kondensiert sich nicht mit Thiophenol,

reagiert aber mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin unter Druck. — *Di-β-naphtylsulfonacetoxim*, $(C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2C:NOH$. Feinkörnige Rhomboeder aus Eg., F. 116°, ll. in A., Bzl., Eg. und Essigäther, unl. in W., Ä. u. Lg. — *β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton*, $(\beta)C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7(p)$. Krystallmehl aus A., F. 185°, l. in Essigäther, Eg., Bzl. und h. A., swl. in k. A., unl. in Ä., Lg. und W. — *β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetoxim*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Mikroskopisch kleine Prismen aus verd. A., F. 158°, ll. in A., Eg., Bzl. und Essigäther, unl. in Ä., Lg. und W. — *β-Naphtyl-p-tolylsulfonacethydrazon*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_2C_7H_7$. Feine, goldgelbe Nädelchen aus Bzl., F. 186°, in den üblichen Mitteln l., nicht in W. — *β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetonamin*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot SO_2C_7H_7$. Feines Krystallmehl aus verd. A., F. 126°, ll. in A., Bzl., Eg. und Essigäther, unl. in Ä., Lg. und W. — *β-Naphtylphenylsulfonaceton*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2C_6H_5$. Weifse Nadeln aus Eg., F. 144°, Löslichkeit wie beim Tolylderivat. — *β-Naphtylphenylsulfonacetoxim*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot SO_2C_6H_5$, bildet sich schon unter gewöhnlichem Druck. Kurze Nädelchen aus Eg., F. 167°, ll. in A., Eg. und Essigäther, wl. in Bzl., unl. in W., Ä., Lg. — *β-Naphtylphenylsulfonacethydrazon*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, bildet sich erst unter Druck bei 140°. Gelbweifse, kleine Nädelchen, F. 175°, ll. in A., Eg., Bzl., Lg. und Essigester, unl. in W. und Ä.

Thiophenyl-β-naphtylsulfonaceton, $C_{10}H_7SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. Darst aus Naphtylsulfonmonobromaceton und Thiophenolnatrium in alkoh. Lsg. bei 100°. Gelblichweifse Blätter aus Lg., F. 141°, l. in A., Eg., Essigester, Lg., Bzl. und Ä., unl. in W. Liefert mit $KMnO_4$ β-Naphtylphenylsulfonaceton. — *β-Thionaphtyl-β-naphtylsulfonaceton*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot S_{10}H_7$. Darst. wie bei dem Phenylderivat, auch das Verhalten gegen $KMnO_4$. Kleine, weifse Blättchen aus Lg., F. 133°, Löslichkeit vgl. das Phenylderivat.

Mono-α-naphtylsulfonaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7(\alpha)$. Darst. analog der β-Verb., krystallisiert schlechter. Silberglänzende, lange Nadeln aus Essigester + PAe. beim Verdunsten, F. 65°, l. in h. A. — *Mono-α-naphtylsulfonaceton*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7(\alpha)$. Gelbbraunes, allmählich krystallisierendes Öl. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 398—416. 17/6. Braunschweig. Lab. für synth. und pharm. Chemie. Techn. Hochschule.) RASSOW.

E. Leger, *Über eine Reaktion zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol.* Die Unterscheidung beruht auf der Anwendung von *Natriumhypobromit*. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wss. Lsg. des zu untersuchenden Körpers, indem man ihn in einem Mörser mit W. zerreibt und die Emulsion nach einigem Stehen filtriert. Die Hypobromitlsg. stellt man aus 30 ccm Natronlauge von 36° B. mit 100 ccm W. und 5 ccm Brom her. 10 ccm der obigen wss. Lsg. von Naphtol vers. man mit einigen Tropfen Hypobromit. Man beobachtet folgendes: In α-Naphtollsg. entsteht eine schmutzigviolette Färbung und Fällung; die Rk. ist sehr empfindlich. — β-Naphtol erzeugt eine gelbe Färbung, die nach und nach grünlich wird und wieder ins Gelbe übergeht. In verdünnteren β-Naphtollsgg. verschwindet die gelbe Farbe bald durch Schütteln. Diese Rk. ist viel weniger empfindlich, als die α-Naphtolrk. — Versetzt man die gesättigte wss. Lsg. beider Naphtole mit dem gleichen Volum W. u. 2 Tropfen Hypobromit u. schüttelt, so tritt die β-Naphtolrk. nicht auf, wohl aber die α-Naphtolfärbung. Man entdeckt so leicht 1% α-Naphtol in β-Naphtol; die Lsg. mufs frisch für den Vers. bereitet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 546—47; J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 527—29. 1/6.) PROSKAUER.

C. Graebe und **S. Blumenfeld**, *Über einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens.* Da sich in der Litteratur über die in der Überschrift genannten Derivate einander widersprechende Angaben finden, haben Vff. eine Nachprüfung in der Art

vorgenommen, dafs sie von der aus Hemimellithsäureanhydrid (1 Tl.), Bzl. (20—25 Tle.) und $AlCl_3$ (1—1½ Tl.) erhältlichen *Benzoylphtalsäure*, $C_6H_3\cdot(COOH)_2^{1,2}\cdot(COC_6H_5)^3$ (Graebe, Leonhardt, Liebig's Ann. **290**. 231; C. **96**. I. 753), ausgehend die *1-Anthrachinoncarbonsäure* [I.; (vgl. l. c.; identisch mit der γ-S. von Liebermann und Bischoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 49; C. **80**. 133)] nochmals dargestellt haben u. nun eine Reihe von Abkömmlingen der letzteren, die mithin den Anthrachinonsubstituenten sicher in Stellung 1 (= α) enthalten, untersuchten. Hierbei ergab sich folgendes: *1-Anthrachinoncarbonsäuremethylester* (II.), wie auch der bereits

I. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot(COOH)^1$ II. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3(COOCH_3)^1$

bekannte Äthylester (F. 169°), am besten darstellbar durch Einleiten von HCl in die sd. Lsg. der S. in dem betr. A., ist hellgelb u. schm. bei 189°. — *1-Anthrachinoncarbonsäureamid* (III.) (gelbl., bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbare Krystalle aus A.; F. 280°; zl. in h. A.; swl. in h., unl. in k. W.) gewinnt man durch Einleiten von NH_3 in die Benzollsg. des Chlorides; durch Br + KOH wird das Amid in *1-Aminoanthrachinon* (IV.) übergeführt, welches, wie auch Römer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1790; C. **82**. 802) gefunden hat, bei 241, bezw. 242—243° schm. und, wie die Wiederholung der betreffenden Verss. ergeben hat, identisch ist mit dem *α-Amidoanthrachinon* (F. 256°) von Boettger und Petersen (Liebig's Ann. **166**. 149; C. **73**. 216), das mithin aus der Litteratur zu streichen ist. Die nach den Methoden der verschiedenen Autoren dargestellten 1-Amidoanthrachinone ergaben, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sd. erhitzt, dasselbe *1-Acetylaminoanthrachinon*, dessen F. bei 215° (korrig.) liegt u. nicht bei 202°, wie Römer angiebt. — *1-Nitroanthrachinon* (V.) schm., aus

III. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot(CONH_2)^1$ IV. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot(NH_2)^1$ V. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3\cdot(NO_2)^1$

Eg. und dann aus $CHCl_3$ umkrystallisiert, bei 228° (korrig.). — *1-Anthracencarbonsäure* (VI.) ist darstellbar durch Erwärmen von 1-Anthrachinoncarbonsäure mit der doppelten Menge Zn-Staub u. verd. Ammoniak. Sie krystallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 245°, sublimiert in hellgelben Nadeln und ist unl. in W., wl. in Bzl., $CHCl_3$, swl. in h. A. Mit ihr mufs die von Liebermann u. vom Rath (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 246; C. **75**. 244) aus Anthracensulfos. gewonnene ("β")-*Anthracencarbonsäure* identisch sein. — *1-Anthracencarbonsäureamid* (VII.) krystallisiert aus A. in hell-

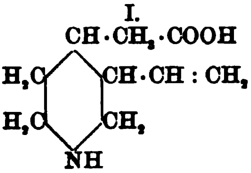
VI. $C_6H_4\left<{CH \atop CH}\right>C_6H_3(COOH)^1$ VII. $C_6H_4\left<{CH \atop CH}\right>C_6H_3\cdot(CONH_2)^1$

gelben Blättchen vom F. 260°; die gelbe alkoh. Lsg. desselben fluoresziert blau. Die Überführung in 1-Aminoanthracen gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1115 bis 1119. 24/5. [10/5.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

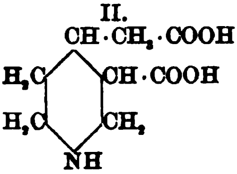
Emily Aston und **J. Norman Collie**, *Über die Oxydationsprodukte von α-γ-Dimethyl-α'-chlorpyridin.* (J. Chem. Soc. London **71**. 653—57. Juni. — C. **97**. I. 1125.) Bodländer.

Wilhelm Koenigs, *Über Loiponsäure und Hexahydrocinchomeronsäure.* Nach den bisherigen Unterss. des Vf.'s und Skraup's könnten Merochinen (I.), Cincholoipons. (II.) und Loipons. (III.) eine fortlaufende Reihe von Oxydationsprodd. der sogen. zweiten Hälfte des Cinchonins darstellen.

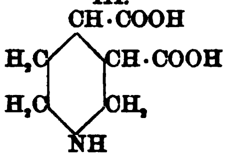
I.



II.



III.

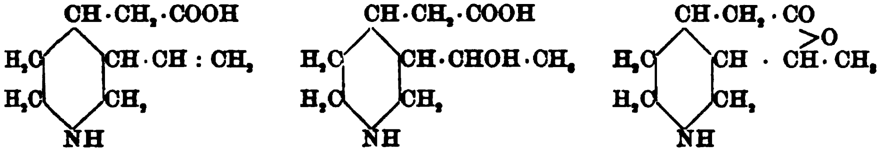


Die Ggw. von Carboxylen u. Imidogruppen kann in diesen Verbb. als genügend bewiesen gelten. Unsicherer ist die Stellung der Carboxyle im Merochinen und der Cincholoipans. Die in obigen Formeln gegebene γ-Stellung dieser Carboxyle ist wahrscheinlich gemacht durch die Beobachtung von SKRAUP, welcher durch Oxydation von Cincholoipans. geringe Mengen von Loipons. erhalten hat. Die Annahme eines Pyridinkernes in diesen Verbb. ist durch die Darst. von γ-Methyl-β-äthylpyridin aus Merochinen und von γ-Methylpyridin aus Cincholoipans. gestützt, aber nicht erwiesen. Um weitere Argumente für diese letztere Annahme zu erbringen, geht Vf. von der Hexahydrocinchomerons. aus und versucht, diese in Loipons. überzuführen. Hiermit wäre allerdings der Pyridinrest in der Loipons. erwiesen. Dies gelingt nun zwar nicht, wohl aber läßt sich zeigen, daß sowohl Hexahydrocinchomerons., als auch Loipons. durch Erhitzen mit KOH auf 190—200° umgelagert werden, u. zwar beide in dieselbe neue Säure. *Cinchomeronsäure* wird am besten durch Oxydation von Apochinin mit HNO_3 dargestellt und durch Natrium und A. in *Hexahydrocinchomeronsäure* übergeführt. Das Chlorhydrat der letzteren S. schmilzt bei 237—238°. Erhitzt man die Hexahydros. mit KOH 5—6 Stdn. im Ölbad auf 190 bis 200°, so erhält man keinerlei Zers., vielmehr lediglich die umgelagerte S. *Loiponsäure*, gewonnen aus den Oxydationsprodd. des Cinchonins, liefert ein Nitrosamin, Nädelchen aus W., F. 167—168°, und wird durch KOH bei 190—200° in dieselbe S. umgelagert, welche auch aus der Hexahydrocinchomerons. entsteht. Die *umgelagerte Loiponsäure (umgelagerte Hexahydrocinchomeronsäure)* Krystalle aus W., F. 268 bis 270° unter Zers. (F. 275° bei raschem Erhitzen), liefert ein Chlorhydrat, F. 240 bis 242°, in monosymmetrischen Krystallen, ein Bromhydrat, F. 220—222°, ein Hydrochloraurat, F. 205°. In der Loiponsäure darf man demnach einen Piperidinrest annehmen; für Merochinen und Cincholoipons. dürfte man dieselbe Annahme machen, wenn die Oxydation der Cincholoipons. zu Loipons. in einwandfreier Weise festgestellt wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1326—32. 14/6. [1/6.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Wilhelm Koenigs, *Über einige Derivate des Merochinens und der Cincholoiponsäure.* Durch 5—6-stünd. Erhitzen mit 8 Tln. Kali und 1½ Tln. W. wird die Cincholoipons. in eine isomere linksdrehende *Säure* $C_8H_{11}NO_4$, krystallwasserhaltige Krystalle aus W., krystallwasserfreie Krystalle, F. 246°, aus A., verwandelt, deren Nitrosamin bei 173—175°, deren Chlorhydrat bei 197° schm. Durch Behandlung des Cincholoiponsäureesters mit Jodäthyl und darauffolgende Verseifung erhält man *N-Äthylcincholoiponsäure*, $C_6H_{10}<^{(COOH)_2}_{NC_2H_5}$, F. 214—215°, welche durch Essigsäureanhydrid in zwei isomere, linksdrehende Verbb., $C_{10}H_{15}NO_3$, übergeführt wird. Die neuen Verbb. werden als α- und *β-Anhydro-n-äthylcincholoiponsäuren* bezeichnet. Die α-Verb. schm. bei 194°, die β-Verb. bei 105°. Beide reagieren sauer u. liefern ein Salz, $C_{10}H_{14}AgNO_3$. Die β-Verb. entsteht auch durch Erhitzen der N-Äthylcincholoipons. mit Glycerin im Wasserstoffstrome auf 300°. Kocht man die β-Verb. mit Barytwasser, so erhält man das Barytsalz $(C_{10}H_{16}NO_4)_2Ba$, aus welchem man durch verd. H_2SO_4 die *l-N-Äthylcincholoiponsäure*, F. 228°, deren Chlorhydrat bei ca. 180° schm., erhält. Auch diese S. geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Anhydross. über.

Erhitzt man Merochinen (I.) mit 80%ig. wss. Arsensäurelsg. 2—3 Stdn. auf 180 bis 190°, so entsteht eine neue Verb., deren Chlorhydrat, F. 254—255°, und Chloroplatinat isomer sind mit den entsprechenden Merochinensalzen. Die freie Verb. entspricht der Formel $C_9H_{17}NO_3 + 2H_2O$ verliert bei 100° ihr Krystallwasser u. schm. bei ca. 220°. Vf. glaubt, daſs die freie Verb. dem *Oxydihydromerochinen* (II.), deren Salze dem *Lakton des Oxydihydromerochinens* (III.) entsprechen.

I. II. III.



Aus den Mutterlaugen des HCl-Laktons wurde noch ein isomeres Salz, $C_9H_{15}NO_2 \cdot HCl$, F. 223—224°, isoliert. *Merochinenäthylester*, Kp_{715}. 254—255°, wird durch Jodäthyl in *N-Äthylmerochinenäthylester* verwandelt, letzterer zu Salzen des *N-Äthylmerochinens* durch HCl oder HBr verseift. Das Chlorhydrat des N-Äthylmerochinens, $C_{11}H_{19}NO_2 \cdot HCl$, schm. bei 165°, das entsprechende Bromhydrat bei ca. 215°. Der bromwasserstoffsaure N-Äthylmerochinenäthylester, $C_{13}H_{23}NO_2 \cdot HBr$, wird durch Bromieren in Chlf.-Lsg. in die Verb. $C_{13}H_{23}Br_2NO_2 \cdot HBr$, F. 182°, letztere durch Kochen mit verd. HBr in die Verb. $C_{11}H_{18}BrNO_2 \cdot HBr$, F. 218—220°, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1332—37. 14/6. [1/6.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. der Wissenschaften.) FROMM.

Raoult Varet, *Neue Verbindungen des Pyridins, Piperidins und Chinolins mit Metallsalzen.* Zu thermochemischen Unterss. hat Vf. folgende Verbb. dargestellt: *Pyridincuprobromid*, $4C_5H_5N \cdot Cu_2Br_2$, entsteht bei Zusatz von Cu_2Br_2 zu sd. Pyridin und Abkühlen der gesättigten Lsg., gelbgrüne Krystalle, ll. in w. Pyridin, verliert beim Erhitzen das gesamte Pyridin, ist an der Luft sehr veränderlich. — *Pyridinzinkjodid*, $ZnJ_2 \cdot 2C_5H_5N$, feine prismatische Nadeln. — *Pyridinzinkcyanid*, $2C_5H_5N \cdot Zn(CN)_2$ oder $3C_5H_5N \cdot 2Zn(CN)_2$, gelatinöse M., welche beim Erhitzen Pyridin abgiebt. — *Pyridinkadmiumjodid;* wird die Bromkadmiumverb. $CdBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 390; C. **91**. I. 587) in sd., mit Pyridin versetztem W. aufgel., so entstehen beim Abkühlen prismatische lange Nadeln von der Zus. $CdBr_2 \cdot 2C_5H_5N$. — *Pyridinnickelbromid*, $NiBr_2 \cdot 2C_5H_5N$, grüne Krystalle, ll. in Pyridin, verliert beim Erhitzen Pyridin unter Gelbfärbung. — Auſser diesen Verbb. wurden Verbb. des Pyridins, Piperidins und Chinolins mit den Halogenverbb. von Al u. Fe, mit BaJ_2, CaJ_2, SrJ_2, mit $MnBr_2$ u. MnJ_2 u. Verbb. von Chinolin mit Hg-Salzen, Ag-Acetat, Ag-Sulfat und Kupfersalzen dargestellt. Dieselben sollen später beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1155—57. [24/5*.]) HESSE.

Eduard Lehmann, *Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca.* — Der wirksame Bestandteil der Pflanze ist das bitter schmeckende Glykosid *Periplocin.* Darst.: Die trockene Rinde wird mit w. 85%igen A. extrahiert und das vom A. befreite, filtrierte wss. Extrakt nach einander mit PAe., Bzl. u. Ä. ausgeschüttelt. Durch Verdünnen des so gereinigten fl. Extraktes mit W. u. Fällen mit wss. Tanninlsg. bei 7—8° entsteht ein harzartiger Nd., welcher mit W. gewaschen und mit feuchtem, frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ im Überschuſs vermengt eine hellgelbe, zerreibliche M. giebt. Nach 24stündigem Stehen erhält man aus letzterer durch Extraktion mit w. W. einen farblosen Auszug, aus dem beim vorsichtigen Abdampfen das Periplocin auskrystallisiert. Der Extraktionsrückstand giebt an sd. A. weitere Mengen des unreinen Bitterstoffes ab, welcher, von A. befreit, durch Lösen in wenig

w. W. krystallinisch gewonnen wird. — Das Periplocin, $C_{30}H_{48}O_{12}$, bildet dünne lange Nadeln, F. ca. 205°, sll. in A. und Amylalkohol, l. in 125 Tln. k. W., dagegen weniger löslich in sd. W., swl. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. $[\alpha]_D = +20°$. Periplocinkrystalle werden mit konz. H_2SO_4 auf einem Uhrglas zuerst braunroth; nach ca. 5 Minuten, währenddem sich die Krystalle gel. haben, wird die Fl. blauviolett, nach 15 bis 20 Minuten tief indigoblau, welche Farbe nach mehreren Stunden in schmutzig rosa übergeht. Das Periplocin zeigt dem Digitalin ähnliche Wirkungen. Mit verd. H_2SO_4 gekocht, spaltet sich das Glykosid in einen FEHLING'sche Lsg. reduzierenden *Zucker* und *Periplogenin*:

$$C_{30}H_{48}O_{12} = C_{24}H_{34}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Letzteres bildet fast farblose Krystalle aus A. und Ä. (monokline Prismen nach SAYTZEFF), F. 185°, sll. in A. und Chlf., l. in Ä., unl. in Bzl. und PAe. $[\alpha]_D = +30°$. Konz. H_2SO_4 färbt sie intensiv indigoblau. — In der Periplocarinde befindet sich noch ein bittermandelartig riechender Stoff, welcher nicht isoliert werden konnte. — Dem chemischen Teile der Abhandlung geht eine längere pharmakognostisch-botanische Studie voraus. (Arch. der Pharm. **235**. 161—76. 26/4. [16/1].) v. SODEN.

H. W. Schütte, *Untersuchungen über Dioscorin, das giftige Alkaloid aus den Knollen von Dioscorea hirsuta Bl.* Das Alkaloid wurde von Boorsma (Mededeelingen uits Lands Plantentuin. XIII. Batavia 1894) in den Knollen von Dioscorea hirsuta Bl., in Java unter dem Namen „gadoeng" bekannt, entdeckt. Die in Scheiben geschnittenen Knollen werden getrocknet, gepulvert und mit HCl-haltigem A. ausgezogen. Aus dem Extrakt wird durch Zusatz von W. ein grünliches Pflanzenfett entfernt und dann zu einem dünnen Sirup eingedampft. Nun wird mit KOH stark alkal. gemacht und mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Rückstand wird mit HCl neutralisiert, zur Trockne verdampft und wiederholt aus absolutem A. umkrystallisiert. Die aus dem gereinigten HCl-Salz abgeschiedene Base hinterbleibt aus Chlf. zunächst als gelber, grün fluoreszierender Sirup, der allmählich krystallinisch wird. Das Dioscorin bildet feine platte, gelbgrüne Krystalle vom F. 43,5° C. (unkorr.) und von bitterem Geschmack. Es ist sehr hygroskopisch, ll. in W., A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., swl. in PAe., unl. in CCl_4. Es ist eine starke Base, die Lackmus bläut u. Ammoniaksalze zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Reaktionen: Mit H_2SO_4 und KJO_3 (frei von KJ) giebt es eine braungelbe, rasch blauviolett werdende Färbung. Mit wenig Nitroprussidnatrium und KOH oder NaOH: rotviolett. Erwärmen mit H_2SO_4: rotviolett. $HgCl_2$-Lsg. giebt einen weifsen, amorphen Nd. Pikrins.: gelber Nd., F. 184°. Jodjodkalium: weifser, amorpher Nd. Joddijodkalium (BOUCHARDAT's Reagens): brauner, allmählich wieder verschwindender Nd. Es wird gefällt durch Phosphorwolframs. (weifs), Phosphormolybdäns. (gelbweifs), Kaliumkadmiumjodid (weifs), Kaliumwismutjodid (rot), Bromwasser (gelb, allmählich wieder verschwindend). Die übrigeren gebräuchlicheren und spezielleren Alkaloidreagenzien geben keine Fällungen oder Farbenreaktionen. — Dioscorinchlorhydrat, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$, krystallisiert aus absolutem A. entweder in Nadeln, die meist sternförmig verbunden sind, oder bei langsamer Verdunstung des A. in rautenförmigen Täfelchen. In W. ist es ll. Sein Krystallwasser verliert es bei 100°. Das wasserfreie Salz hat F. 204° (unkorr.). Es ist rechtsdrehend, $[a]_D = +4° 40'$ in wss. Lsg. Brechungsindex einer Lsg. von 1,75 in 100° $n_D = 1,33776$. — Dioscorinplatinchlorid $(C_{13}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$, gut ausgebildete, orangegelbe Täfelchen. F. des wasserfreien Salzes 199—200° unter Aufschäumen. — Dioscoringoldchlorid, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot HAuCl_4 + {}^1/_4 H_2O$, citronengelbe, meist baumartig verzweigte Nadeln, F. des wasserfreien Salzes 171°.

Die Wirkung des Dioscorins auf den tierischen Organismus gleicht völlig in etwas schwächerem Mafse der des Pikrotoxins. Es ist ein heftiges, Krämpfe

hervorrufendes Gift und wirkt auf das Zentralnervensystem, dessen Lähmung es nach anfänglicher Erregung bewirkt. Auf die peripherischen Nervenendigungen und auf die Muskeln wirkt es nicht ein. Es ist kein Protoplasmagift und verändert die roten Blutkörperchen nicht.

Nachweis des Dioscorins. Bei Analyse nach DRAGENDORFF geht es beim Ausschütteln der alkal. Fl. in das Benzol, nach der Methode von STAS-OTTO in den A.

Die von BOORSMA isolierten und für verschieden gehaltenen Substanzen Dioscorin und Dioscorecin sind identisch, und es kommt in den Knollen von D. hirsuta nur eine giftige Base, das Dioscorin vor. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 131—43. Mai.)

MUHLERT.

A. Petit und **M. Polonovski**, *Beitrag zum Studium des Pilocarpins und Pilocarpidins* (Schlufs zu J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 370. 430; C. **97**. I. 1126. 1213). Die Vff. geben eine tabellarische Übersicht über die differierenden Eigenschaften dieser beiden Basen:

	Pilocarpin	Pilocarpidin
Freie Base	Dicker Sirup, $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = +106°, bei Gegenwart von NaOH $[\alpha]_D$ = +23,8°.	Kryst. in zerfließlichen Prismen, $[\alpha]_D$ = +50°, bei Gegenwart von NaOH = 3°
Nitrat	Prismen, l. in 7 Tln. W. von 18° C. und 146 Tln. Alkohol von 95% bei 18°, F. 177 bis 178°, $[\alpha]_D$ = +82,2°.	Lamellen, l. in 8 Tln. W. u. 135 Tln. A. von 95%, F. 158°, $[\alpha]_D$ = +38,5°.
Chlorhydrat	Wasserfreie Prismen, lösl. in 0,4 Tln. W. u. 10 Tln. 95%ig. A., F. 200°, $[\alpha]_D$ = +91°.	Krystallwasser enthaltende Schuppen, l. in 0,27 Tln. W. u. 2 Tln. 95%ig. A., F. des wasserhaltigen Salzes 121°, des wasserfreien 161° C., $[\alpha]_D$ = +37,3°.
Bromhydrat	Prismen, F. 178°, $[\alpha]_D$ = +76°.	Nädelchen, F. 143°, $[\alpha]_D$ = +32,6°.
Salicylat	F. 120°, $[\alpha]_D$ = +62,5°.	F. 99°, $[\alpha]_D$ = +30°.
Pikrat	Harte Nadeln, F. 159—160°.	Seidenglänzende Nadeln, F. 160—161°.
Sulfat	Kleine Nadeln, F. 120°, $[\alpha]_D$ = +86°.	Noch nicht dargestellt.
Saures Chloraurat	Gelbe Nadeln, W. enthaltend, F. 100°, Anhydrid F. 130° C.	Wasserfreie Nadeln, F. 160° C.
Modifiziertes Chloraurat	F. 167° C.	F. 190° C.
Jodmethylat	Noch nicht dargestellt.	Prismen, F. 108° C., $[\alpha]_D$ = +26°.

Das Pilocarpidin findet sich in der Regel in den Pilocarpinpräparaten des Handels; in ziemlich großer Menge trafen es die Vff. im Pilocarpinnitrat an, während

Pilocarpinchlorhydrat nur geringe Mengen davon enthielt. Die Ggw. von Pilocarpidinnitrat im Pilocarpinnitrat verrät sich 1. durch die unregelmäßige Form der Krystalle, 2. durch das niedrige Rotationsvermögen, 3. durch den niedrigen F. Den Gehalt an Pilocarpidin im Pilocarpin kann man aus dem Rotationsvermögen berechnen, und zwar nach der von Landolt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 208; C. **88**. 418) angegebenen Formel, die sich für diesen Fall modifiziert zu $p = \frac{100}{43,7}$ ([α]D —38,5°), und die gestattet, noch 2% Pilocarpidinnitrat im Gemenge festzustellen. Entgegen der Ansicht von Hardy und Calmels glauben Vff., daß das Pilocarpidin in der Pflanze vorgebildet existiert u. nicht erst durch den Eingriff von Chemikalien entsteht.

Bei der Einw. von Alkalien auf die Basen entstehen Verbb., die nicht analog sind den bei der Einw. der Alkalien auf Morphin und Narceïn sich bildenden, indem erstere als Salze von Säuren aufzufassen sind, deren Anhydride das Pilocarpin und Pilocarpidin darstellen. Diese Säure können im freien Zustande existieren, und sind selbst relativ beständig, besonders wenn sie sich in Lsg. befinden. Auf acidimetrischem Wege wurde bestimmt, daß auf 1 Mol. NaOH 1 Mol. Pilocarpin kommt; das Drehungsvermögen sinkt dann auf [α]D = 23,8°. Chlf., Ä., Bzn. entziehen der wss. Lsg. nicht die freie S.; in das Barytsalz übergeführt und genau mit Schwefels. zers., wurde eine Fl. erhalten, die nach dem freiwilligen Verdunsten die *Pilocarpinsäure* als Sirup hinterließ. Die S. ist ll. in W. und A., wirkt nicht auf Phenolphtaleïn, wohl aber auf Lackmus; letzterem gegenüber besitzt sie sogar eine ausgesprochen alkal. Rk. In saurer Lsg. findet eine allmähliche Rückverwandlung zu Pilocarpin statt. — Das Pilocarpidin verhält sich fixen Alkalien gegenüber ebenso, wie das Pilocarpin, mit dem Unterschiede, daß seine Verbb. mit Basen in wss. Lsg. das Licht schwach nach links ablenken. Die *Pilocarpidinsäure* ähnelt der Pilocarpins. in allen ihren Rkk., sie ist aber linksdrehend.

Die für das Pilocarpidin von einigen Forschern aufgestellte Konstitution acceptieren Vff. aus verschiedenen Gründen nicht, lassen es vielmehr noch dahingestellt, ob nicht diese Base eher als ein Isomeres des Pilocarpins anzusehen sei. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 475—83. 15/5.; Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 553 u. 554—70. Juni.)

Proskauer.

Ch. Gassmann, *Fortschritte in der Kenntnis der Konstitution der Chinaalkaloide.* Ein zusammenfassendes Referat über die das obige Thema betreffenden Arbeiten der letzten Jahre ohne neue Experimente. (Mon. scient. [4.] **11**. I. 416—30. Juni. Mühlhausen.) Fromm.

Oechsner de Coninck, *Löslichkeit des Ecgonins.* Vf. teilt eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Ecgonins in den verschiedensten Lösungsmitteln mit. Erwähnt seien die folgenden: 1 g Ecgonin ist bei 17° l. in 4,6 ccm H_2O und in 67 ccm 95%ig. A., bei 20,6° in 77 ccm Essigäther, bei 19,2° in 18,5 ccm Methylalkohol, bei 19,6° in 17 ccm 66%ig. Äthylalkohol, bei 19,8° in 21,3 ccm 71%ig. Äthylalkohol, bei 17,7° in 133,4 ccm Paraldehyd. Das Ecgonin wird von Ä. nur in Spuren gel., ist unl. in Aceton, Lg., Chlf., Bzl., Toluol, CS_2, CCl_4, Pinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1159—60. [24/5.*]. Montpellier, Fakultät der Wiss.) Hesse.

Clare de Brereton Evans, *Studien über die Chemie des Stickstoffs. Enantiomorphe Formen von Äthylpropylpiperidoniumjodid* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 176. 64; C. **97**. I. 819). Um zu prüfen, ob bei gemischten Ammoniumverbb. Isomerie auftritt, wurde Äthylpropylpiperidoniumjodid durch die Einw. von Propyljodid auf Äthylpiperidin und von Äthyljodid auf Propylpiperidin dargestellt. Zur Reinigung des aus Jodäthyl und Piperidin erhaltenen Rohprod.

wurde dasselbe in das Pikrat verwandelt und durch fraktionierte Krystallisation aus A. gereinigt. *Äthylpiperidinpikrat*, $C_5H_{10}(C_2H_5)N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet hellgelbe Nadeln, F. 167,5°, ist unl. in W., ll. in A., Aceton, Essigäther und Bzl. Aus dem Pikrat wurde durch Behandlung mit konz. Kalilauge und Dest. mit Wasserdampf *Äthylpiperidin*, $C_5H_{10}NC_2H_5$, Kp. 128° dargestellt. Bei mäſsigem Erwärmen von Propyljodid mit Äthylpiperidin entstanden nach einigen Stunden weiſse dreieckige Krystalle von *Äthylpropylpiperidoniumjodid*, $C_5H_{10}(C_2H_5)(C_3H_7)NJ$, F. 276,5°, unl. in Ä. Genau dieselbe Substanz wurde aus Äthyljodid und Propylpiperidin erhalten; letzteres wurde gleichfalls durch Krystallisation seines Pikrats, F. 108°, gereinigt. In jedem Fall bestand das gemischte Jodid aus rechten und linken Krystallen. Dieselben gehören der hemimorphen Abteilung des monoklinen Systems an; $a:b:c = 0,639:1:0,544$, $\beta = 64° 7'$. Die Enantiomorphie ist nicht im Bau der Einzelmoleküle, sondern in deren Anordnung begründet und ist von der Art der Enantiomorphie des Natriumchlorats. (J. Chem. Soc. London. **71**. 522—26. Mai. South Kensington.) Bodländer.

James J. Dobbie und **Fred Marsden**, *Corydalin. Teil V.* Wird Corydalin auf dem Wasserbad mit sehr verd. Salpeters. (etwa 1:20) erwärmt, so bildet sich zunächst ein wl. Nitrat, $C_{22}H_{24}NO_9 \cdot HNO_3$. Bei weiterer Erhitzung wird die Lösung dunkelrot, und eine Probe giebt mit Ammoniak keinen Nd. mehr. Kühlt man ab, so scheiden sich an den Gefäſswänden Gruppen von hellgelben prismatischen Krystallen ab. Sie bestehen aus dem Nitrat einer Base, des *Dehydrocorydalins*, welche vier Atome Wasserstoff weniger enthält als Corydalin. Die freie Base ist sll. in W. und A. und schwer zur Krystallisation zu bringen. Es werden beschrieben das Nitrat, $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$, das Chlorid, $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot HCl$, das Chloroplatinat, $(C_{22}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, und die Chloroformverb. $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot CHCl_3$. Die Lsgg. des Dehydrocorydalins und seiner Salze haben eine intensiv gelbe Farbe und geben mit blauem Lackmus ein lebhaftes Grün. Reduktionsmittel verwandeln Dehydrocorydalin in optisch inaktives Corydalin.

Dampft man die salpeters. Lsg. des Corydalins nach B. des Dehydrocorydalins noch länger ein, bis Platinchlorid keinen Nd. mehr hervorruft, so findet eine weitere Zers. statt, und es scheiden sich beim Abkühlen gelbe Krystalle einer bei 218° schm. S. ab. Die S., der vorläufig der Name *Corydinsäure* gegeben wird, ist ll. in h. W. und A., unl. in Ä. Ihre wss. Lsg. hat intensiv gelbe Farbe und giebt mit wss. Lsgg. von Metallsalzen keine Ndd. Aus alkoh. Lsg. des Kaliumsalzes der S. wird durch alkoh. Silbernitratlsg. das Silbersalz $C_{18}H_{15}NO_8Ag_2$ niedergeschlagen. Corydins. ist zweibasisch u. enthält zwei Methoxylgruppen, u. ihre Formel ist $C_{14}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Bei Erhitzung mit Jodwasserstoff giebt sie eine unl. *Phenolsäure*, $C_{14}H_9N(OH)_2 \cdot (COOH)_2 \cdot 2H_2O$, welche sich aus sehr viel h. W. in glänzenden gelben Flittern abscheidet. Das Bleisalz hat, bei 130° getrocknet, die Formel $C_{16}H_{11}NO_6Pb$.

Wird Corydins. mit Kaliumpermanganatlsg. gekocht, so entsteht ein Gemisch von mindestens vier SS. 1. Eine *Säure* $C_{12}H_6N(OCH_3)_2(CO_2H)_3$, welche aus h. W. in kleinen weiſsen, spieſsigen Krystallen, F. 228°, sich ausscheidet. Diese S., welche das Hauptprod. der Oxydation ist, enthält zwei Methoxylgruppen. Ihr Silbersalz hat die Formel $C_{17}H_{12}NO_8Ag_3$. 2. Eine *Hemipinsäure*, die ein bei 228° schm. Äthylimid liefert und demnach von der früher beschriebenen Hemipins. verschieden ist, welche unter den Prodd. der Oxydation von Corydalin mit Kaliumpermanganat auftritt. Es muſs demnach Corydalin zwei Benzolkerne enthalten, und die B. der Corydins. aus dem Alkaloid wird leicht durch die Annahme erklärt, daſs einer von beiden Ringen oxydiert wird. 3. Eine stickstoffhaltige S., F. 208°, welche keine Methoxylgruppe enthält, mit Ferrosulfatlsg. eine schwach braungelbe Farbe giebt und beim Erhitzen mit Kalk starken Pyridingeruch entwickelt. Die Säure hat die Formel $C_9H_7NO_6 \cdot H_2O$ und ist anscheinend eine *Methylpyridintricarbonsäure*. Sie ist mit keiner bekannten

S. dieser Zus. identisch. Sie bildet ein Silbersalz $C_9H_4NO_6Ag_2$ und giebt Ndd. mit Blei, Barium und Kupfer. 4. Eine stickstoffhaltige *Säure*, F. 243°, welche mit Ferrosulfat eine gelbrote Färbung giebt und Methoxyl enthält. Aus den Mutterlaugen der Corydins. wurde Oxals. und die stickstoffhaltige S., F. 208°, erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 101—2. [29/4.*].) Bodländer.

C. Liebermann und **F. Giesel**, *Notiz über Cuskhygrinhydrat.* Das *Cuskhygrin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 579; C. **95**. I. 1030) war bislang nur in öligem, wasserfreiem Zustande bekannt; setzt man demselben jedoch etwa 20°/₀ W. zu, so erstarrt es sofort zu farblosen, bei 40—41° schm. Nadeln eines Hydrates, $C_{13}H_{24}N_2O + 3^1/_2H_2O$, welches dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Cuskhygrin selbst zeigt, in Ä. und Bzl. sich jedoch, infolge von Wasserabspaltung, trübe löst. Beim Erhitzen auf ca. 100°, beim Stehen an der Luft, bezw. schneller im Exsikkator, geht das Hydrat unter Verlust des Krystallwassers wieder in die ölige Form zurück. CO_2 absorbiert es, was die wasserfreie Verb. als tertiäre Base nicht vermag, direkt unter B. eines Carbonates. — Vom niedrig siedenden Hygrin (l. c.) war ein Hydrat nicht erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1113—15. 24/5. [12/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) Stelzner.

Jacques Passy, *Über Petitsgrainsöl.* Neben den in diesem Öl von Tiemann u. Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1180; C. **92**. I. 780), sowie Bertram und Walbaum (J. pr. Chem. **45**. 590; C. **92**. II. 221) nachgewiesenen Bestandteilen: Linalool, Linalylacetat, Limonen und Sesquiterpen, enthält Petitsgrainsöl auch noch *Geraniol*, sowohl im freien Zustand, wie als Essigester. Dasselbe wurde mittels der $CaCl_2$-Verb. nachgewiesen. Beide Bestandteile sind von Einfluſs auf den Geruch des Öles. In demselben sind aber noch andere Körper enthalten, auf welche Vf. später zurückkommen wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 519. 20/5.) Hesse.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Laptschinsky, *Vergleichende Schätzung der Methoden zur quantitativen Bestimmung von Mikroben in der Luft.* Bei den quantitativen Verff. zur Bestim. der Luftkeime ist das Hindurchleiten von 1 l Luft innerhalb 2—4 Min. am meisten zu empfehlen, weil hierdurch bei allen bekannten Methoden die gröſste Anzahl von Keimen erhalten wird. Der Durchmesser der Röhren für diese Bestimmung ist gröſser zu wählen, als die meisten Autoren angaben. Der vom Vf. benutzte Miquel'sche App. hatte 1 cm Durchmesser. Von allen Verf. bezeichnet er die Miquel'sche Methode, die mit NaCl- oder Na_2SO_4-Lsg. beschickte Filter benutzt, als die empfindlichste; dagegen ist der zweckmäſsigste u. einfachste App. der von Petri (Z. Hyg. **3**. 1; C. **87**. 1318) angegebene, welchen Vf. ohne Netzvorrichtung vorteilhaft benutzte. Bei dem Miquel- u. Petri'schen Verf. genügen Filter von 6 cm Höhe, da hierbei die Controlstopfen stets keimfrei befunden wurden. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, ist es Hauptbedingung, die Aussaat der infizierten Filter auf möglichst viel Gelatineschälchen zu verteilen, ebenso gröſsere Luftmengen (mindestens 40—50 l) durchzuleiten. Die Menge der durchgesaugten Luft muſs mittels Gasuhren oder ausgemessener Kolben, die Schnelligkeit des Durchleitens der zu untersuchenden Luft mittels Taschenuhren kontrolliert werden. (Pharm. Z. f. Ruſsland **36**. 263—64. 4/5.) Prosk.

W. Rullmann, *Über ein Nitrosobakterium mit neuen Wuchsformen.* Ein auf Nitritagar gezüchtetes Bakterium bildete zunächst dicke, anisodiametrische Kurzstäbchen, die in vielen der untersuchten Erdproben vorhanden waren, u. zwar um so reichlicher, je energischer die Nitrifikation verlief. Es würde als Nitritbildner der bereits bekannten Nitrosomonas zuzuzählen sein, wenn ihm nicht die Eigenbewegung

u. die auch von Lafar angeführten Geifseln fehlten. Vf. nennt den Mikroben bis zum Abschlufs der Unterss. *Nitrosobacterium formae novae*; auf den gewöhnlichen organischen Nährböden, wie Agaragar, Blutserum, Bouillon, Bierwürze etc., wächst es nur in der Form der erwähnten Kurzstäbchen. Strichkulturen auf Gelatine, die nicht verflüssigt wird, zeigen makroskop. perlschnurartig aneinandergelagerte Kolonien, mkr. kürzere oder längere Fadenverbände mit scharfer Abgliederung. Überträgt man aber auf Nitritagar oder auf die flüssigen anorganischen Nährboden, dann treten einfache u. verästelte Fäden auf. Auf Nitritagar bei 37° begann am 4. Tage das Auswachsen von Fäden an dem einen Pole der Kurzstäbchen, während an dem anderen eine Auswölbung eintrat; bei 22° trat auch am 6. Tage Fädenbildung auf. Die Verzweigung fand sich nie auf Nitratagar, sondern nur auf flüssiger Nahrung neben unverzweigten Fäden. Letztere dienen wohl als Organe für die Sauerstoffaufnahme u. Nitrifikation, u. die auf ihrem oberen Ende sichtbaren Köpfchen für die Fortpflanzung. Einen Zusammenhang dieser neuen Form mit Oospora, resp. Streptothrix sieht Vf. als ausgeschlossen an. Die von Stutzer u. Hartleb (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 55; C. **97**. I. 554) angeführte Beobachtung des Übergangs in Schimmelpilzform hat Vf. nicht bei seinem Mikroben konstatieren können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 228—31. 22/5. [20/3.] München. Hyg. Inst.)

Proskauer.

A. Stutzer und **R. Hartleb**, *Der Salpeterpilz* (Forts. zu Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 55. 161; C. **97**. I. 554. 1243). Eine häufig vorkommende Form der Kolonien ist diejenige, welche man als Zoogloea ramigera bezeichnet, die schnell durch Übertragen der Hyphen des Pilzrasens in schwach alkal. Asparaginagar erscheint, oder wenn man Teile von wasserhellen, stark lichtbrechenden Kolonien von schwach alkal. Gelatine auf alkal. Peptonagar überimpft. Sobald der feste Nährboden eine ungünstig wirkende N-Verb. enthält, besitzen die aus Sporen oder Sporangien erzeugten Kolonien von der Form der Zoogloea ramigera meist scharfe Ränder und eine milchige oder opalisierende Farbe. — Auf Gelatine, aus Leitungsw. und 1 g Kaliumphosphat im Liter bereitet, fanden Vff. Kokken des Nitratbildners u. die daraus hervorgegangenen Sporenschläuche, sowie mittelgrofse Kokken, jedoch nicht die Formen, welche dem Nitratbildner eigen sind. — Die Megalosporen sind im wesentlichen eine besondere Kolonienart, die aus Konidien entstehen u. eine runde oder ovale, stark lichtbrechende, von einer gemeinsamen Membran umgebene Kugel, die frei im Nährboden liegt, bilden. Am häufigsten beobachteten sie Vff. auf saurem Asparaginagar oder in Asparagin enthaltenden Fll. Überträgt man sie, wenn sie sich im schwärmenden Zustande befinden, auf einen guten Nährboden (flüssigen, asparaginhaltigen), so bildet sich ein sehr feines Mycel mit dazwischen liegenden gröfseren Kokken. Schliefslich gehen Vff. auf die Kokkenform des Salpeterpilzes, die Sporenschläuche und Stäbchen ein.

In den von Vffn. angestellten Betrachtungen über die Nitrifikationsmikroben von Winogradsky und ihre Beziehungen zu ihrem Salpeterpilz kommen sie zu dem Schlusse, dafs ihre Mikroorganismen die gleichen waren, wie die des genannten, dafs diese nur unter verschiedenen Ernährungsbedingungen gewachsene Formen ihres Salpeterpilzes sind, und die ganze Gruppierung der nitrifizierenden Mikroben Winogradsky's unhaltbar ist. Es existieren weder lokale Varietäten, noch besondere Arten von Nitrosomonas, man kann weder einen Nitrosococcus der alten Welt von einem Nitrosomonas der neuen Welt unterscheiden, sondern es geht die eine Form in die andere über. Der Nitrobakter ist gleichfalls kein besonderer Organismus, sondern nur eine gewisse Dauerform des Salpeterpilzes, welcher in höchst organisiertem Zustande in die Gruppe der Fadenpilze gehört.

Den Schlufs des vorliegenden Abschnittes bildet die Physiologie des Sal-

peterpilzes, und zwar die Wirkung der Kohlenstoffverbb. Solange der Pilz die Eigenschaft eines Fadenpilzes hat, war die Aufnahme von organischen C-Verbb. selbstverständlich; er unterschied sich in dieser Entwicklungsperiode nicht von anderen Schimmelpilzen. Von gröfserer Wichtigkeit ist die Frage, ob der Salpeterpilz im nitrifizierenden Zustande, also in Form von Kokken- und Sporenschläuchen, die org. C-Verbb. oder die freie CO_2 oder gebundene CO_2 als C-Quelle benutzen kann. Vff. verwendeten zur Entscheidung dieser Frage, die schon von WINOGRADSKY u. GODLEWSKI (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. II. 461; C. **96**. II. 687) experimentell geprüft worden ist, Fll., die im Liter 1 g Kaliumphosphat, 1 g NaCl, 0,5 g $MgSO_4$, 0,1 g KCl enthielten, und denen 5 ccm einer 2%$_0$igen $NaNO_2$-Lsg. zugefügt wurden. Diese Lsg. wurde mit der kleinsten, auf Nitritagar nach WINOGRADSKY's Vorschrift gezüchteten Form des Nitratbildners geimpft. Das Wachstum ging unter Durchleiten von Luft vor sich, die in einzelnen Verss. vorher von CO_2 befreit war. Beim Durchleiten CO_2 enthaltender Luft trat Nitratrk. ein, bei kohlensäurefreier Luft blieb das Nitrit unverändert. Das letztere traf ebenfalls zu, sobald der Fl. $CaCO_3$ zugesetzt, aber die Luft entkohlensäuert wurde. Die Salpeterbildung erfolgte aber sofort, als CO_2-haltige Luft benutzt wurde. Sodazusatz bewirkte Nitrifikation selbst beim Fehlen von freier CO_2. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 235—45. [22/5.] Bonn.) PROSKAUER.

Harvey W. Wiley, *Für den Ackerbau wichtige Bodenfermente.* (Fortsetzung.) Von besonderer Wichtigkeit sind die stickstoffsammelnden, den freien N oxydierenden Bakterien. Dieselben finden sich in den Wurzelknöllchen der Leguminosen, aufserdem aber auch so frei im Boden. Andere Bakterien wieder entbinden den Stickstoff. — Bei den fruchtbar machenden Bakterien geht Vf. genauer auf das Nitragin ein. — Unter den dem Ackerbau feindlichen Bakterien beschreibt Vf. zunächst die denitrifizierenden u. sodann die pathogenen Bakterien, welche sich jahrelang im Boden lebensfähig erhalten können. — Zum Schlufs wendet sich Vf. gegen die Verwendung von städtischer Spüljauche zu Düngungszwecken, weil dadurch Infektionskrankheiten verbreitet werden können. (Journ. of the Franklin Inst. **143**. 293; Chem. News **75**. 230—32. 14/5.) HAEFCKE.

Th. Bokorny, *Notizen über die fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen.* Die Unters. sucht klarzustellen, wie sich verschiedene Chemikalien zur Fäulnis verhalten, welche Mengen derselben die Fäulnis unterdrücken oder die Zers. der Eiweifsstoffe noch vorsichgehen lassen, nebenbei auch, wie die Giftigkeit mit der chemischen Konstitution zusammenhängt. ½%$_0$ig. Lsgg. von Hühnereiweifs oder Pepton, mit 0,1%$_0$ K_2HPO_4, 0,02%$_0$ $MgSO_4$ u. einer Spur $CaCl_2$ versetzt, werden mit Fäulnisbakterien infiziert und nach Zusatz des Giftes mehrere Tage im Brütofen belassen.

I. Organische Verbindungen. Nitroderivate. In 0,1%$_0$ig. *Nitroglycerin*-Lsg. gingen Infusorien, Spirogyren etc. binnen drei Tagen nicht zu Grunde; Hefe vermehrt sich darin bei Ggw. von Nährstoffen; in 0,01%$_0$ig. Lsg. vergärt Hefe noch Zucker; Hefe u. andere Pilze scheinen Nitroglycerin zu verbrauchen. 0,05%$_0$ig. Lsg. verlangsamt die Fäulnis, 0,02%$_0$ig. ist ohne Wirkg. — *Pikrinsäure* tötet in 0,5%$_0$ig. Lsg. Spirogyren binnen ¼ Std., in 0,1%$_0$ig. binnen ½, in 0,01%$_0$ig. binnen 24 Stdn. Nach KNOP ist sie auch für höhere Pflanzen sehr nachteilig. 0,02%$_0$ beeinflufst Fäulnis nicht, 0,1%$_0$ tötet Fäulnisbakterien. — *o-Nitrotoluol*, 0,2%$_0$ war wirkungslos. *p-Nitrotoluol*, 0,02%$_0$ hebt die Fäulnis auf, ist auch für Spaltpilze und Algen giftiger, als die o-Verb. — Halogenderivate. *Bromtoluol*, $C_6H_4Br\cdot CH_3$, o- und p-Verb. töten zu 0,02%$_0$ Algen und Infusorien in 12, zu 0,005%$_0$ in 36 Stdn.; Fäulnis wird durch 0,02%$_0$ verzögert. *Toluol* 0,02%$_0$ beeinflufst Conferven, Cladophoren, Vaucherien, Diatomeen erst nach 48 Stdn. — *Dichloressigsäure* zu 0,1%$_0$ in neutraler Lsg. zeigte nach zwei Tagen noch keine Wirkung. — *Phenylendiaminchlorhydrat*, 0,1%$_0$ig. neutrale

Lsg. der o- und p-Verb. tötete binnen 24 Stdn. alle Organismen. 0,02 $^{0}/_{0}$ der o-Verb. tötet Algen, Spaltpilze, Würmer binnen 24 Stdn. Fäulnis wird durch 0,02 $^{0}/_{0}$ der o- oder p-Verb. nicht verhindert. — Amidoverbindungen. *Toluidin*, 0,1 $^{0}/_{0}$ der p-Verb. tötet in neutraler Lsg. Algen und Infusorien in 24 Stdn., die o-Verb. wirkt schwächer; 0,1 $^{0}/_{0}$ freies Toluidin bewirkt schon nach 2 Stdn. Granulation des Plasmas. 0,02 $^{0}/_{0}$ hindern nicht die Fäulnis. — *Anisidin*, o- und p-Verb. waren zu 0,1 $^{0}/_{0}$ ohne erhebliche Wirkung. — *Dimethyltoluidin*, 0,1 $^{0}/_{0}$ tötet auch in neutraler Lsg. Algen und Infusorien binnen 12 Stdn. — *Nitranilin* scheint zu 0,1 $^{0}/_{0}$ niederen Organismen nicht sehr schädlich zu sein, bildet in dieser Konzentration eine gute Stickstoffquelle für Hefe und Pilze. — Aldehyde. *Formaldehyd*, 0,001 $^{0}/_{0}$ ist wirkungslos auf Fäulnis, 0,01 $^{0}/_{0}$ unterdrückt dieselbe. — Benzaldehyd ist nach Kitasato und Weyl ein starkes Gift für Spaltpilze. — *Paraldehyd*, 0,002 $^{0}/_{0}$ tötet Algen in 24 Stdn. — *Oxybenzaldehyd*, 0,1 $^{0}/_{0}$ der o- u. p-Verb. wirkt schädlich auf Algen. 0,02 $^{0}/_{0}$ der p-Verb. ist wirkungslos auf Fäulnis; 0,02 $^{0}/_{0}$ der o-Verb. verhindert dieselbe völlig, erst bei Verdünnung auf 0,005 $^{0}/_{0}$ hört die antiseptische Wirkung auf. Da *Oxybenzoësäure* auch zu 0,05 $^{0}/_{0}$ unwirksam, so ist es in erster Linie die Aldehydgruppe, welche die starke Giftigkeit des o-Oxybenzaldehydes bedingt. — *Äthylaldehyd*, 0,02 $^{0}/_{0}$ tötet Vaucherien u. Conferven in 24 Stdn.; Spirogyren u. Cladophoren scheinen resistenter zu sein. 0,02 $^{0}/_{0}$ beeinflufst Fäulnis nicht, 0,1 $^{0}/_{0}$ hebt sie auf. In Verdünnung von 0,02 $^{0}/_{0}$ kann er als Kohlenstoffquelle für Schimmelpilze dienen. 0,1 $^{0}/_{0}$ig. Lsg. zeigte erst nach 14 Tagen Pilzfäden, nachdem ein Teil Aldehyd sich zu S. oxydiert hatte. — Phenole. *Carbolsäure* in 0,1 $^{0}/_{0}$ig. Lsg. waren Spirogyren noch nach drei Tagen lebendig; Fäulnis wurde durch 0,1 $^{0}/_{0}$ nur gehemmt. — *Kresol*, o- u. p-Verb. scheinen zu 0,02 $^{0}/_{0}$ Fäulnis zu verzögern. — *Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, p-Verb. verzögert zu 0,02 $^{0}/_{0}$ ziemlich stark die Fäulnis.

Anorganische Stoffe. *Kupfervitriol*, 0,005 $^{0}/_{0}$ tötet binnen 24 Stunden alle Organismen. 0,002 $^{0}/_{0}$ tötet in zwei Tagen Cladophora, Spirogyra, Conferva, Vaucheria, Infusorien, Rädertierchen, Würmer, Insektenlarven. 0,001 $^{0}/_{0}$ hindert jede Fäulnis. — *Sublimat*, 0,005 $^{0}/_{0}$ tötet Cladophoren, Paramäcien, Vorticellen in 6 Stdn.; 0,002 $^{0}/_{0}$ binnen zwei Tagen alle Organismen; für die antiseptische Wirkung liegt die Grenze zwischen 0,001 und 0,0002 $^{0}/_{0}$. — *Silbernitrat*, 0,01 $^{0}/_{0}$ tötet in 18 Stunden sämtliche Organismen, 0,002 $^{0}/_{0}$ in zwei Tagen; sebst bei Verdünnung von 1 : 1 000 000 starben Pflanzen und Tiere in 24 Stdn. Fäulnis wurde durch 0,0002 $^{0}/_{0}$ verhindert. — *Zinkvitriol*, 0,01 $^{0}/_{0}$ tötet Cladophora und Infusorien binnen 18 Stdn.; Insekten blieben unbeeinflufst; Fäulnis wurde selbst durch 0,1 $^{0}/_{0}$ nicht gänzlich gehindert. — *Bleiacetat*, 0,01 $^{0}/_{0}$ tötet in 18 Stunden teilweise Cladophora, Vaucheria, Diatomeen, Infusorien, Insektenlarven; 0,1 $^{0}/_{0}$ hebt Fäulnis nicht auf. *Bleinitrat*, 0,1 $^{0}/_{0}$ verzögert nur Fäulnis. — *Kadmiumsulfat* wirkt noch schwächer als $ZnSO_4$ auf Algen und Wassertierchen. Milchsäuregärung wird nach Richet durch 0,015 $^{0}/_{0}$ $CdSO_4$ gehemmt, während 0,1 $^{0}/_{0}$ $ZnSO_4$ unschädlich ist. Für Fäulnisorganismen ist $CdSO_4$ schädlicher als $ZnSO_4$, 0,02 $^{0}/_{0}$ verhindert schon Fäulnis. — *Eisenvitriol*; Algen können stundenlang in 0,1 $^{0}/_{0}$ig. Lsg. leben. Fäulnis wird durch 0,1 $^{0}/_{0}$ gehindert. — *Fluorwasserstoff*, 0,005 $^{0}/_{0}$ freie S. hindert Fäulnis nicht, dies geschah erst durch 0,02 $^{0}/_{0}$. NaF ist für Fäulnisbakterien weniger giftig als KF; 0,02 $^{0}/_{0}$ KF verhindert Fäulnis, aber nicht Hefenvegetation; 0,1 $^{0}/_{0}$ NaF hemmt jedes Pilz- und Bakterienwachstum. NH_4F war zu 0,1 $^{0}/_{0}$ wirkungslos auf Fäulnis. BaF_2 zu 0,3 $^{0}/_{0}$ verhinderte Pilzwachstum in Peptonlsg. AlF_3 wirkte ebenso bei 0,1 $^{0}/_{0}$. Bei 0,03 $^{0}/_{0}$ CaF_2, 0,06 $^{0}/_{0}$ FeF_2, 0,05 $^{0}/_{0}$ MgF_2 trat in Peptonlsg. keine Fäulnis ein. (Wird fortgesetzt.) (Z. Angew. Chem. 1897. 336—44. 1/6.) Schmitz-Dumont.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Erreger der Reifung bei dem Emmenthaler Käse.* Vorläufige Mitteilung. Die Tyrothrixarten sind, wie der Vf. früher dargethan und

durch neuere Verss. wieder festgestellt hat, an der Reifung des Emmenthaler Käses nicht beteiligt, denn sie nehmen, wenn ein frisch bereiteter Käse mit ihnen geimpft worden ist, mit der Zeit ganz bedeutend an Zahl ab und verschwinden sehr rasch aus dem Käse. Dagegen ist von allen Seiten festgestellt worden, daſs die Milchsäurebakterien sich während der ganzen Reifungsperiode unglaublich vermehren; dieselben spielen nach den Verss., die Vf. anstellte, wohl die Hauptrolle bei der Reifung. Da man bisher jedoch von einer Befähigung der Milchsäurebakterien, Caseïn anzugreifen, nichts weiſs, so dehnte Vf. seine Unterss. nach dieser Richtung hin aus. Den Fortschritt der Zers. des Caseïns kann man nach dem Vorgange DUCLAUX's aus dem Verhältnisse zwischen Gesamteiweiſs und dem filtrierbar gewordenen Teile desselben bestimmen, so daſs man aus der Differenz des N vor der Reifung und des l. gewordenen N den Reifungsgrad berechnen kann.

Die Verss. wurden mit einem ovalen Coccus, der mit LEICHMANN's Bacillus der spontanen Milchsäuregärung (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. II. 281; C. **96**. II. 254) identisch zu sein scheint u. häufig im Käse angetroffen wird, ausgeführt; ferner mit einem aus reifendem Emmenthaler isolierten Stäbchen, auſserdem mit zwei kurzen, nämlich dem vom Vf. beschriebenen Bac. a ähnlichen Stäbchen zusammen mit dem längeren, wahrscheinlich dem Bac. δ identischen Milchsäureferment. In Magermilch eingeimpft, brachte der aus Emmenthaler Käse stammende, sowie die Mischkultur des kürzeren und längeren Bacillus mehr Caseïn in Lsg., als der ovale Coccus. Das Löslichwerden war, wie direkte Verss. darthaten, nicht etwa auf die bloſse Einw. der gebildeten Milchs. zurückzuführen.

Da die Milchsäurefermente demnach fähig sind, das Caseïn in l. Prodd. zu verwandeln, und sich im reifenden Käse stark vermehren, so müssen sie sich an dem Reifungsprozeſs hauptsächlich beteiligen. Vielleicht spielen sie dabei sogar die alleinige Rolle. Im reifenden Käse findet man gewöhnlich ganz andere Milchsäurefermente, als in spontan geronnener Milch. LEICHMANN's Bacillus findet man zwar auch im Käse, aber daneben noch immer andere Stäbchenformen; der erstere scheint das Caseïn am wenigsten anzugreifen, und andererseits bringen die Käsemilchsäurefermente oft eine weniger rasche u. vollständige Milchgerinnung zu stande. Vielleicht existiert da eine besondere Klasse von Fermenten, die gerade infolge ihrer weniger intensiven Milchsäurebildung befähigt sind, das Caseïn zu zersetzen. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 231—35. 22/5. [März]. Bern. Bakt. Lab. Molkereischule Rütti-Bern.) PROSKAUER.

H. L. Russell, *Bakteriologische Untersuchungen von Milch u. Rahm im frischen und pasteurisierten Zustande.* Vf. fand den Rahm sowohl im frischen, als auch im pasteurisierten Zustande immer reicher an Bakterien, als die entsprechende Milch. Der Rahm (Zentrifugenrahm) enthielt 25% Fett. Die pasteurisierte Milch war häufig fast frei von Bakterien; in 40% der Proben wurden pro Kubikzentimeter Milch weniger als 1000 Keime gefunden; beim Rahm war nur in 10% der Proben die Zahl der Bakterien so weit reduziert. Vf. fand bei seinen Verss. im Rahm 99,72%, in der Milch 99,83% der ursprünglich vorhandenen Keime durch Pasteurisieren getötet. — Aus normaler Milch isolierte Vf., abgesehen von sporadisch auftretenden Arten, 15 verschiedene Bakterienformen, von denen sechs der Zahl nach bedeutend überwiegen. Von den 15 Arten produzierten drei Milchs., sieben riefen keine sichtbare Veränderung der Milch hervor; fünf brachten die Milch durch abgesondertes Lab zum Gerinnen u. lösten nachher das ausgeschiedene Caseïn wieder (durch „a triptic enzyme"). In der pasteurisierten Milch wurden nur sechs Bakterienarten gefunden, von denen drei keine bemerkbaren Veränderungen der Mich hervorbrachten, während die drei anderen Lab und das Eiweiſs lösende Fermente absonderten. Die in der frischen Milch der Zahl nach bedeutend vorherrschenden Milchsäurebakterien wurden durch

das Pasteurisieren also vollständig vernichtet. Diese bilden in der Regel keine Sporen. Die Sporen bildenden sind jedenfalls beim Melken mit dem Schmutz in die Milch gekommen. Soll das Pasteurisieren von Erfolg sein, so mufs bei der Gewinnung der Milch thunlichste Reinlichkeit herrschen. (**12.** annual report of the Agric. Exper. Stat. of the Univ. of Wisconsin 158—64; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26.** 274—75. April. [Ref. Schmoeger].) Haefcke.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Grahn, *Zur Geschichte der Grundwasserenteisenung.* Vf. wendet sich gegen die gleich betitelte Abhandlung von G. Oesten (J. f. Gasbel. **40.** Nr. 20), indem er aus einer von Wingen herausgegebenen Broschüre: „Die Wasserversorgung der Stadt Glogau im April 1877“, nachzuweisen sucht, dafs die Enteisenung durch Lüftung und Filtration in Glogau schon lange vor Oesten im Betriebe war. Salbach habe bereits 1868 erfolgreiche Verss. zur Entfernung des Eisens aus dem W. angewendet. (J. f. Gasbel. **40.** 356—57. 29/5.) Proskauer.

H. Thiem und **Bernhard Fischer**, *Grundwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung der Enteisenung.* Vff. besprechen in ihrem gemeinsamen Vortrag die in nachstehenden Schlufssätzen zusammengefafsten Gedanken ausführlich. Grundwasser u. Quellwasser unterscheiden sich nur durch ihre hydrologische Erscheinungsform. Das Dasein von Grundwasserströmen hängt von der geotektonischen Beschaffenheit des Untergrundes ab; unter günstigen Bedingungen ist die Menge des im Untergrunde fliefsenden W. viel gröfser, als man gewöhnlich annimmt; so ist die Wahrscheinlichkeit, die gröfsten in der norddeutschen Tiefebene liegenden Städte mit Grundwasser zu versorgen, eine sehr grofse. Die Methodik und Systematik in der Aufsuchung und Auffindung und in der Unters. auf Menge u. Ausdauer der Grundwasserströme sind wissenschaftlich streng begründet und haben sich praktisch vollständig bewährt. Die Fassungsarten des Grundwassers und die dafür angewendeten technischen Mittel sind unter sich sehr verschieden; der Erfolg hängt von der zweckmäfsigen Anpassung an die natürlichen hydrologischen Zustände ab. Im allgemeinen ist die Versorgung durch Grundwasser erheblich billiger, als die durch Oberflächenwasser mit notwendiger Filterung.

Das dem Untergrunde im Bereiche gut filtrierender Bodenschichten in einwandfreier Weise und aus genügender Tiefe entnommene W. ist stets keimfrei und hierdurch, sowie durch seine gleichmäfsige Temperatur dem in den besten Anlagen sorgfältigst filtrierten Oberflächenwasser aus bewohnten Gegenden überlegen. Das Eisen, welches neben H_2S oft Geschmack und Aussehen des Grundwassers beeinträchtigt, auch sonst allerlei lästige u. störende Eigenschaften verleiht, berechtigt ebenso wenig wie die meist mit Unrecht angezweifelte Ergiebigkeit zu einem Verzicht auf das Grundwasser. Beide Stoffen lassen sich bei Erhaltung der Vorzüge des Grundwassers durch eine einfache Behandlung so vollständig entfernen, dafs dasselbe nunmehr auch hinsichtlich seiner Appetitlichkeit und Schmackhaftigkeit den Vorzug verdient. Behufs Enteisenung wird das Eisen entweder mittels Lüftung (Oesten-Proskauer, Piefke) oder mittels Chemikalien (Kröhnke) ausgefällt und hierauf durch eine einfachere und billigere Filtration, als beim Oberflächenwasser entfernt. Manche Wässer lassen sich allein schon durch Filtration mittels Tierkohle hinreichend vom Eisen befreien. Gemauerte Kesselbrunnen mit einer Kalklage am Grunde und in der Wandung liefern bei nicht zu starker Benutzung jahrelang ein genügend vom Eisen befreites, allerdings hartes W. Sonst haben sich für die Einzelversorgung und den Kleinbetrieb die „Lüftungs-“ und „chemischen“ Verff. bewährt. Letztere bieten hier gewisse Vorzüge. Für die Enteisenung im Grofsen haben bisher nur die Lüftungs-

verff. Eingang in die Praxis gefunden. Bei manchen Wässern ist die Enteisenung mittels Lüftung schwieriger (?); hier empfiehlt sich auſser der Anwendung der „Lüfter" noch die Einschaltung eines Absitzbassins. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **29**. 8—55. XXI. Vers. d. D. Ver. öffentl. Gesundh.-Pfl. in Kiel.) Proskauer.

J. Bruylants, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Fleischextrakte.* Man hat bisher angenommen, daſs Bouillon und Fleischextrakte nur geringe Mengen von Eiweiſskörpern, und zwar als Gelatine, enthalten; der darin vorhandene Stickstoff sollte keinen Nährwert besitzen. Man war gewöhnt, diese Prodd. nur als Genuſsmittel anzusehen. Die Ansichten haben sich geändert, seitdem man die Natur der N-haltigen Stoffe der Fleischextrakte näher studiert und darin Albumosen nachgewiesen hat. Vf. hat von neuem Liebig's Fleischextrakt und die sogen. *Bovrilpräparate* analysiert. Die Unters. auf Albumosen geschah qualitativ und quantitativ nach den Verff. von Kemmerich und Gautier, bezw. Stutzer. Mittels 40%ig. A. wurden die Gelatine, durch 80%ig. die Albumosen und durch 93—94%ig. die Peptone abgeschieden. Die Reinigung der Ndd. geschah bei den Albumosen durch $(NH_4)_2SO_4$, bei den Peptonen durch Bleisubacetat.

Die bei der Analyse erhaltenen Werte sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

	Liebig's Extrakt		Bovril: Festes Extrakt		Bovril: Für Kranke		Bovril: Flüssiges Extrakt	
Wasser	16,75		19,20		22,35		43,25	
NaCl	2,95		4,50		4,00		9,75	
Andere Mineralstoffe	18,24		16,20		17,05		6,25	
In W. unl. Stoffe	0		0		7,10		8,19	
Organische Stoffe	62,06		60,10		54,50		32,06	
Gesamt-N	9,30		8,85		9,12		4,95	
N der in W. unl. Stoffe	0		0		1,09		1,19	
N als NH_3-Verbb.	0,60	}	0,50	}	0,45	}	0,30	}
N im Bleiniederschlag	0,65	}	0,57	}	0,45	}	0,27	}
N, nicht eiweiſsartiger, aus 80%ig. A.	0,15	} 5,09	0,20	} 4,56	0,18	} 4,48	0,05	} 2,67
N, in 93—94%ig. A. l.	3,69	}	3,29	}	3,40	}	1,05	}
N als Gelatine	0,19	}	0,25	}	0,12	}	0,05	}
N als Albumosen	0,80	} 3,93	0,95	} 3,78	0,75	} 3,57	0,45	} 1,83
N als Peptone	2,94	}	2,58	}	2,70	}	1,33	}
Lösliche Eiweiſsstoffe	24,56		23,62		22,40		11,43	
Unlösliche Eiweiſsstoffe	—		—		6,81		7,43	

Vf. schlieſst aus den Unterss., daſs die Fleischextrakte hochwertige Nährstoffe enthalten, die assimilierbar sind. Sehr reich daran ist das Liebig'sche Fleischextrakt und das trockene Bovril. (J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 515—21. 1/6. Löwen.) Prosk.

Ch. R. C. Tichborne, *Die Verbreitung der Mikroorganismen u. die besten Methoden, die Ausbreitung der Keime durch die Kanalgase zu verhüten.* Vf. bespricht die Ansichten, die über die Verbreitungsart des Scharlachs und der sog. enteritischen Krankheiten in England verbreitet sind, geht darauf zu dem Vorkommen der Bakterien in der atmosphärischen Luft, namentlich im Staub der letzteren, über u. äuſsert sich im speziellen über den Zusammenhang des Typhus u. der Ruhr mit den Kanal-

gasen, die in England vielfach noch immer als Ursache dieser beiden Infektionskrankheiten angenommen werden. Als desinfizierendes Mittel ist, was Billigkeit anbetrifft, die rohe Carbols. wohl ausschliefslich in Gebrauch; Naphtalin ist immer noch ein sehr wirksames Desinfiziens, aber trotz seines billigen Preises findet es wegen seiner Unlöslichkeit weniger Verwendung. Vf. schlägt vor, zur Unschädlichmachung der Keime ein Gemenge von 1 Teil Carbols., 3 Teilen Campher, $^1/_2$ Teil Naphtalin, das man mit Rosanilin färbt, zu benutzen. (Chem. News **75**. 266—67. 4/6.) PROSK.

L. Grünhut, *Über Zusammensetzung und Untersuchungsmethoden von Fleischextrakt.* Die LIEBIG'sche Norm, dafs das Fleischextrakt 56—62$^0/_0$ in 80$^0/_0$ig. A. l. Bestandteile enthalten soll, kann zwar nicht streng im Sinne ihres Autors als Maßstab für die Art der N-Verbb. angesehen werden, sie eignet sich aber sehr gut zur Feststellung der übereinstimmenden Beschaffenheit des Präparates. Die LIEBIG'sche Methode erfordert jedoch eine kleine Abänderung bezüglich der technischen Ausführung. Die B. eines Urteils über den Leimgehalt von Fleischextrakten wird wahrscheinlich durch die Bestimmung des in 66$^0/_0$ig. A. l. Anteils ermöglicht. Weiter dienen zur Beurteilung: der Gehalt an W., Asche (incl. NaCl), Gesamt-N, Fett. Eine Wertbestimmung des Fleischextraktes auf Grund des Albumingehaltes ist verfrüht, solange nicht eingehende Stoffwechselversuche über den Nährwert der im Fleischextrakte enthaltenen Eiweifsumwandlungsprodukte vorliegen. Die Verwendung des $ZnSO_4$ zu Albuminbestimmungen empfiehlt sich nicht; bereits der qualitative Nachweis von Pepton im Sinne KÜHNE's durch die Biuretrk. ist mit Schwierigkeiten verknüpft, die quantitative Bestimmung ist unmöglich. (Chem.-Ztg. **20**. 800; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 472. 68. Vers. D. Naturforscher in Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

Backhaus und **W. Cronheim**, *Über Reinigung der Milch.* Vff. stellten sich künstlich verschmutzte Milch aus Zentrifugenmagermilch und Kuhkot im Verhältnis von 3000:5 her und prüften die verschiedenen Methoden der Reinigung. In der Hauptsache handelt es sich dabei um drei Prinzipien: Reinigung a. durch Siebung, b. durch Zentrifugieren, c. durch Filtration. Die Resultate ihrer Unterss. stellen Vff. in folgenden Sätzen zusammen:

1. Der Keimgehalt der Milch geht verhältnismäfsig genau proportional mit dem Schmutzgehalt. 2. Von frischem Kuhkot löst sich etwa die Hälfte in der Milch u. ist daher durch die Schmutzbestimmung nicht zu ermitteln, andererseits aber auch durch Reinigungsvorrichtungen nicht zu entfernen. 3. Zur quantitativen Bestimmung des Schmutzgehaltes zwecks Beurteilung der Mich empfiehlt sich Abeitzenlassen derselben u. Filtration über Glaswolle. 4. Für die Praxis ist die Beurteilung der Milch durch Absitzenlassen, Filtration mittels Papier und Begutachtung nach dem Augenschein empfehlenswert. 5. Mit gewöhnlichem Sieb u. Seihtuch kann man bei guter Handhabung dieselben Erfolge erzielen, wie mit komplizierteren Sieben, doch ist die leicht eintretende Versetzung des Tuches ein grofser Übelstand. 6. Von neueren Milchsieben ist das THEEMANN'sche Sieb für die Reinigung im Stalle zweckmäfsig. 7. Das SCHEBEN'sche Sieb ist in Bezug auf Milchmenge und Grad der Reinigung leistungsfähiger; für den Grofsbetrieb zu empfehlen. 8. Der DITTMANN'sche Milchklärtrichter reinigt mechanisch sehr gut, nicht aber bakteriologisch; nachteilig sind schwierige Reinigung und starke Abnutzung der Filzeinlagen. 9. Auf dem Wege der Siebung scheint eine befriedigende Reinigung überhaupt nicht durchführbar zu sein. 10. Die Reinigung durch die Zentrifuge ist mechanisch und bakteriologisch eine sehr gute. 11. Die Bakterien gehen gröfstenteils in den Zentrifugenschlamm über, dessen Keimgehalt bis zu 302 Millionen bei gewöhnlicher Milch und 1013 Millionen bei verschmutzter Milch in 1 g gefunden wurde. Der Rahm enthält mehr Bakterien als die Magermilch. 12. Der Nachteil des Zentrifugierens besteht neben der Umständlich-

keit darin, dafs die zentrifugierte Milch weniger, wenn auch fettreicheren Rahm abscheidet, als die nicht zentrifugierte, was das Publikum veranlassen kann, die Milch für fettärmer zu halten. 13. Filtration durch Papier erwies sich wegen grofser Verschiedenheiten in der Filtrationsfähigkeit verschiedener Milchsorten als undurchführbar. 14. Filtration mittelst Druck durch Filterpressen ergab unbefriedigende Resultate. 15. Filtration durch Kies zeigt genügende mechanische Reinigung, nicht aber befriedigende Bakterienreduktion. Für die Milchtechnik ist dieselbe durch die Notwendigkeit der täglichen Reinigung und Sterilisierung des Kieses umständlich und kostspielig. Aufserdem dürfte grofse Sorgfalt nötig sein. 16. Von Filtrationsmaterialien, die nur einmal verwendet werden, mufs durch ihren niedrigen Preis u. gute Leistungsfähigkeit sowohl in mechanischer, als auch bakteriologischer Hinsicht der Cellulose eine hohe Bedeutung zugesprochen werden. 17. Bei geeigneter Ausführung findet dabei eine nennenswerte Fettzurückhaltung nicht statt. 18. Der Umstand, dafs die Milchverunreinigung zum grofsen Teile sich löst, u. die ungelösten Teile mit den bis jetzt zur Verfügung stehenden Reinigungsvorrichtungen entweder nur unvollkommen, oder nur mit grofsen Schwierigkeiten entfernt werden können, weist darauf hin, in der Milchtechnik hauptsächlich die Vermeidung der Verunreinigung durch sorgfältige Gewinnung und Behandlung der Milch anzustreben. (J. Landw. **45**. 207 bis 236. 28/5. Königsberg. Milchwirtsch. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

A. Juckenack und **A. Hilger**, *Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandteile der Kaffeesamen.* Um den Einflufs der zur Zeit gebräuchlichen Röstverff. auf die Kaffeebestandteile zu untersuchen, prüften Vff. folgende Sorten: ein Guatemala, zwei Java, ein New-Granada, ein Santos und ein Preanger, welche sämtlich gewöhnlich hell geröstet wurden. Vier wurden aufserdem nach dem Verf. der Firma KATHREINER's Nachfolger und zwei nach dem Verf. der Firma ZUNTZ mit Zusatz von 8—9% Zucker behandelt. Es wurden analytisch ermittelt: W. (dreistündiges Trocknen bei 100° C.), Asche, P_2O_5, Caffeïn, Fett, org. Substanz, Caramel (die mit k. W. abwaschbaren l. Bestandteile), Gesamtröstverlust. — Weitere Unterss. erstreckten sich auf die mit PAe. extrahierten Fette. In diesen wurden bestimmt: Verseifungszahl, Säurezahl, Ätherzahl, Jodzahl, REICHERT-MEISSL'sche Zahl, freie Fettss., unverseifbare Substanzen, Neutralfett, Glycerin, Refraktometerzahl bei 25°, Brechungsindex, mittleres Molekulargewicht der Fettss., Jodzahl der Fettss. — Tetrachlorkohlenstoff erwies sich für die Fettextraktion ungeeignet. Die Fette aus den rohen Kaffeesamen waren alle von hellgelber Farbe, öliger Beschaffenheit und ohne charakteristischen Geruch, die Fette aus den gerösteten Samen zeigten braune Färbung, waren dünnflüssiger und hatten charakteristisches Kaffeearoma. Besondere Studien über die Veränderung der Fettss. beim Rösten ergaben die B. von Dioxystearins., wodurch sich auch die Zunahme des Molekulargewichtes der Fettss. im Fette nach dem Rösten erklärt. Die mittleren Molekulargewichte der freien Fettss. waren identisch mit denen der Gesamtfettss. Aus den unverseifbaren Bestandteilen isolierten Vff. Phytosterin, weifse Nadeln vom F. 131—132°. Ein sonst noch vorhandener wachsartiger Körper zeigte die Konsistenz des Bienenwachses; F. 60—61°; l. in Chlf., Ä., PAe., Aceton und h. A., frei von N u. S. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 119—35. Mai. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAEFCKE.

B. Niederstadt, *Der Wassergehalt von Rohkaffee.* Vf. trocknete eine Reihe von unbeschädigten Kaffeesorten bei 105° bis zur Gewichtskonstanz und fand dabei einen durchschnittlichen Wassergehalt von 10%. Als höchster Wassergehalt ergab sich 14,50%. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 141. Mai. Hamburg.) HAEFCKE.

B. Niederstadt, *Der Eisengehalt von Pflanzenaschen.* Vf. teilt eine Reihe von

Eisenbestimmungen mit, die er in verschiedenen Nahrungs- und Genufsmitteln ausführte. In amerikanischen Äpfelschnitten wurden gefunden 0,009—0,046% Fe_2O_3. Dieselben werden mit stählernen Messern zerkleinert. Malz hat bei einem Aschengehalt von durchschnittlich 2,5% zwischen 0,25 und 0,91% Fe_2O_3. In rohen Kaffeebohnen fand Vf. 0,35—0,88% Fe_2O_3, in gerösteten dagegen 0,07—0,69% Fe_2O_3. Von letzteren waren einzelne präpariert, u. zwar mit Eisen haltenden Mitteln. Eine rohe und gefärbte Probe enthielt 0,91% Fe_2O_3. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 140. Mai. Hamburg.) HAEFCKE.

Ostertag, *Die Unterscheidung roher von gekochter Milch.* Die Angaben, welche gegen die Zuverlässigkeit der ARNOLD'schen Guajaktinkturrk. zur Unterscheidung von roher oder gekochter Milch vorliegen, sind unbegründet. Die Rk. ist sicher bei Guajaktinkturzusatz von 10% zur rohen Milch. Letztere bläut sich im Verlaufe von 20—30 Sekunden, während gekochte Milch auch nach Stunden nicht eine Spur von Bläuung aufweist. Bei Mischmilch mit 50% roher Milch erfolgt die Blaufärbung nach 1—2, mit 33⅓% roher Milch nach 6—10, mit 25% roher Milch nach 11—13 und mit 15% roher Milch nach 33—50 Minuten. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **7.** 6; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11.** 486.) PROSKAUER.

Katharine J. Williams, *Die Zusammensetzung von gekochten Fischen.* (J. Chem. Soc. London **71.** 649—53. — C. **97.** I. 1249.) BODLÄNDER.

Charles E. Cassal, *Fälschungen in England. Milch.* Neben den üblichen Verfälschungen wurden zahlreiche mit H_3BO_3 konservierte Proben angetroffen. — *Butter* war mit Margarine verfälscht, auch häufig mit H_3BO_3 konserviert. — *Kaffee* erwies sich als cichorienhaltig. — *Essig* enthielt zu wenig Essigs. — *Spirituosen* wurden wegen zu niedrigen Spritgehaltes angehalten. — *Wein.* „Britische Weine", auch Portweine waren salicyliert. — *Präzipitierter S* der Ph. Angl. erwies sich in vielen Fällen als Schwefelblume. (Rev. intern. falsific **10.** 73. Mai/Juni. London.) HEFELM.

Charles P. Worcester, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten. Milch.* Als Vorprüfung dient die gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz; beträgt diese unter 12%, so wird Fett nach BABCOCK bestimmt. Um fraudulose Entrahmung zu verdecken, wird die Milch häufig gelb gefärbt, meist durch Annatto, häufiger auch durch ein Gemisch von Orange G mit Gelb. Zur Erkennung der Anfärbung koaguliert man die Milch mit Essigs. in der Hitze, wobei der Farbstoff am Koagulum haftet. Eine *Milchfarbe* bestand aus einer NaCl-haltigen Karamellsg. — *Butter.* Fälschungen kamen nur selten vor. Zur Vorprüfung wird das Butterrefraktometer benutzt, zur Hauptprüfung das REICHERT'sche Verf. — *Schweinefett.* Zur Vorprüfung dient das Butterrefraktometer in Verb. mit der BECCHI'schen Probe. Weiterhin werden in Verdachtsfällen angestellt: die HNO_3-Probe, die Ätherkrystallisationsprobe und die Bestimmung der Jodzahl. Auch reine Schweinefette können bei der HNO_3-Probe eine geringe Verfärbung zeigen, Falsifikate mit Cottonöl liefern dagegen eine rotbraune Farbe. — *Olivenöl* war mit Cottonöl verfälscht. — *Essig* war häufig minderwertig. — *Gewürze* zeigten bis zu 90% ihres Gewichtes fremde Zusätze. Cassia war verfälscht mit Cerealienmehl, Nufsschalen und Curcuma. — Paprika zeigte Zusätze von Cerealienmehl, Reismehl, Curcuma und NaCl. Ähnliche Zusätze fanden sich bei Nelken und Ingwer und auch bei Senfmehl. Bei Pfeffer wurden aufserdem noch gefunden: Ingwer, Paradieskörner, Nufsschalen, Buchweizen und Olivenkerne. — *Kaffee.* Zur Verfälschung hatten gedient: Erbsen, Erbsenschalen, Cichorie, Mehl, Stroh, Holz, Glas u. künstliche Kaffeebohnen. — *Weinstein* war mit Stärke, saurem Ca-Phosphat und Gips (bis zu 85%) gestreckt. — *Honig* zeigte selten Glykosezusatz, ebenso *Melasse.* — *Ahornzucker* war häufig mit rohem Rohrzucker verfälscht, was u. a. durch Erhöhung des Eiweifsgehaltes entdeckt werden kann. Ahornsirup war

mit Stärkesirup versetzt. — *Konservierungsmittel.* Borax oder H_3BO_3 fand sich in Kabeljau, Austern und in Fruchtsäften; Salicyls. in Tomaten, Traubensaft, Zuckerwaren, Fleisch, Bier, Fruchtsirupen etc. Fisch- und Austernkonservierungssalz bestand aus Borax und NaCl, bezw. aus H_3BO_3 und NaCl. — *Eipräparate* enthielten bis 73°/₀ Stärke und Salze bei nur 3,5°/₀ Fett und 17—19°/₀ Eiweiſs, während getrocknete Eier 40,5°/₀ Fett, 48°/₀ Eiweiſs und 5°/₀ Salze aufweisen. — *Berberitze* enthielt 0,003°/₀ $CuSO_4$. — *Vanilleextrakt* war cumarinhaltig. — *Fruchtgelées* waren aus fremden Früchten bereitet und mit Essenzen und künstlichen Farbstoffen versetzt. — *Email* von Küchengeschirr war stark Sb-haltig und enthielt einmal Spuren As. — *Puddingpulver* („Kustard“ und „Desertine“) waren künstlich gefärbte u. mit Essenzen aromatisierte Gemische von Getreidestärke mit Zucker. — *Phosphatierte Gelatine* war stark sauer und enthielt nicht weniger als 3,42°/₀ H_3PO_4. (Rev. intern. falsific **10.** 74—77. Mai/Juni. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle, erstattet an S. W. ABBOTT, Sekr. d. Sanitätskommission in Boston [Mass.].) HEFELMANN.

J. Etievant, *Fälschungen in Frankreich. Weinsäure* war mit Alaun verfälscht (ca. 10°/₀). (Rev. intern falsific **10.** 77. Mai/Juni. Lyon.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Maurice François, *Bestimmung des Aldehyds im Äther.* Der Ä., welcher im Handel existiert, ist in der Regel aldehydhaltig. Von ADRIAN (Mon. scient. **1894.** 894) ist ein Verf. angegeben, den Aldehyd im Ä. festzustellen. Dasselbe beruht darauf, daſs durch den Ä. unter Abkühlung ein Strom trocknen NH_3-Gases geleitet wird; die sich absetzenden Aldehydammoniakkrystalle werden gesammelt u. aus dem Ammoniakgehalt derjenige des Aldehyds berechnet.

Die vom Vf. benutzte Methode ist eine kolorimetrische u. benutzt das Rosanilindisulfit. Letzteres bereitet Vf. aus 220 ccm gesättigter SO_2-Lsg., 30 ccm einer Fuchsinlsg. (1 : 1000) und 3 ccm Schwefels. von 66°. Das Reagens muſs farblos sein; es ist um so empfindlicher, je weniger Schwefels. es enthält, und darf sich in Berührung mit reinem A. u. Ä. nicht färben. Enthält der Ä. nur $^1/_{10000}$ Aldehyd, so tritt eine rotviolette Färbung auf. Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man das frisch bereitete Reagens, einen aldehydfreien A. und Ä., eine Aldehydlsg. in A. von 95°/₀, enthaltend 0,1°/₀₀ an ersterem, und ein DUBOSQ'sches Kolorimeter. Man bringt in ein Rohr (1) 5 ccm A. mit 1°/₀₀ Aldehyd u. 5 ccm reinen Ä.; in ein zweites Rohr (2) 5 ccm A. mit 1°/₀₀₀ Aldehyd und 5 ccm reinen Ä., in ein drittes Rohr (3) 5 ccm reinen A. von 95°/₀ u. 5 ccm von dem Ä., dessen Aldehydgehalt festgestellt werden soll. Gleichzeitig werden alle Röhren mit 4 ccm des Reagens beschickt u. geschüttelt. Nach 15 Min. beobachtet man die entstandene Färbung. Das DUBOSQ'sche Kolorimeter gestattet die Einstellung der Vergleichslsgg. 1 und 2 auf den Farbenton der Versuchslsg. 3 u. die Berechnung des Aldehydgehaltes.

Reinen, aldehydfreien Äther bereitet man sich durch Behandeln von Äther mit alkalischer Permanganatlsung (200 g gesättigte $KMnO_4$-Lösung auf 1 l A. und 20 g NaHO). Nach 24stündiger Berührung unter öfterem Schütteln läſst man den Ä. ab, behandelt ihn nochmals mit $KMnO_4$, entwässert ihn mit Kalk und geschm. $CaCl_2$, filtriert und destilliert. — Aldehydfreien A. gewinnt man durch Kochen mit 10 ccm Anilin u. 10 ccm Phosphors. von 45° B. auf 1 l, Erkaltenlassen u. Destillieren. (J. Pharm. Chim. [6.] **5.** 521—25. 1/6.) PROSKAUER.

H. Thoms, *Über Harnstoffbestimmung mittels Formaldehyds.* Von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2438; C. **97.** I. 33) ist darauf hingewiesen worden, daſs der bei der Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff entstehende unl. Körper sich mög-

licherweise für die Best. des Harnstoffes eigne. Vf. liefs diesen Vorschlag durch KOERNER prüfen. Dieser Prüfung nach ist die Löslichkeit der Verb. für W. von 15° 1:16660; dagegen verläuft die Abscheidung des Harnstoffes aus Lsgg. durch Formaldehyd nicht quantitativ, so dafs sich eine Methode der quant. Harnstoffbestimmung darauf nicht gründen läfst.

Das Kondensationsprod. des Harnstoffes und Formaldehyds zeigt die von GOLDSCHMIDT und vor ihm von HÖLZER und LÜDY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2751; C. **97**. I. 33) beschriebenen Eigenschaften; die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die für die von HÖLZER und LÜDY angegebene Zus. des Prod. sprechen und gegen die GOLDSCHMIDT'sche Formel. Für erstere spricht ferner die Zerlegung der Verb. in ihre Komponenten bei Behandlung mit verd. SS., wobei sich der Aldehyd quant. abzuscheiden scheint. Vielleicht deutet dies darauf hin, dafs dem *Methylenharnstoff* keine cyklische Bindung, sondern, der TOLLENS-HÖLZER'schen Auffassung gemäfs, die Formel NH_2—CO—N : CH_2 zukommt. — Das Semicarbazid reagiert in gleicher Weise auf Formaldehyd wie der Harnstoff, wobei sich — nach der N-Best. zu schliefsen — wahrscheinlich eine Verb. NH_2—CO—NH—N : CH_2 bildet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 7. 161—68. 4/6. [6/5.*]. Berlin. D. Pharm. Ges.) PROSKAUER.

Robert Flatow u. Alb. Reitzenstein, *Die Xanthinbasenbestimmung im Harn.* Vff. verglichen die Resultate, welche die KRÜGER-WULFF'sche Methode lieferte, mit den nach SALKOWSKI'schem Verf. erhaltenen Werten. Das letztere wurde so ausgeführt, dafs nach Ausfällung der Harns. und Xanthinbasen als Silberverbb. der in W. suspendierte Nd. derselben mit H_2S zersetzt, die vom Ag_2S filtrierte Lsg. zur Trockne gedampft und aus dem Rückstande die Xanthinbasen mit Schwefels. ausgezogen wurden. In der sauren Lsg. wurden die Basen wieder mit $AgNO_3$ gefällt, der Nd. ausgewaschen, verascht u. das restierende Ag nach Lösen in Salpeters. nach dem VOLHARDT'schen Verfahren titriert. Hieraus liefsen sich die Xanthinbasen berechnen (vgl. SALKOWSKI, Dtsch. Med. Wchschr. **23**. 213; C. **97**. I. 1076). Die mittlere Tagesmenge der nach KRÜGER-WULFF's Verf. gefundenen Xanthinbasen betrug 206,9 mg, nach SALKOWSKI's Verf. nur 29 mg. Auf 1000 ccm Harn berechnet, ergab sich als Durchschnittswert für das erstere Verf. 56,4, für das letztere 7,4 mg Xanthinbasen-N. Man erhält also nach KRÜGER-WULFF ca. siebenmal soviel, als nach SALKOWSKI. Mit jener Methode erhielten Vff. im Minimum pro Tag 93,9, im Maximum 262,6 mg mehr, als nach der letzterwähnten, im Durchschnitt 177,7 mg mehr. Aufserdem wurde berechnet, wie viel mal mehr bei der Kupfermethode an Xanthinbasen erhalten wird, als bei dem Silberverf.; dies sollte zeigen, dafs auch das Verhältnis der nach beiden Verfahren gefundenen Werte ein aufserordentlich schwankendes ist: von 3,9 : 1 bis 13,8 : 1. Im allgemeinen ergaben freilich die Urine, die nach KRÜGER-WULFF hohe Xanthinbasenwerte lieferten, auch die höchsten nach der anderen Methode, ein proportionales Ansteigen der beiden Reihen fand aber durchaus nicht statt. Das Verhältnis des nach der ersten Methode bestimmten Basen-N: Harnsäure-N schwankte zwischen 1 : 1,7, nach der zweiten von 1 : 10 bis 1 : 32,6. Nach dieser Zahlenreihe tritt der Xanthinbasen-N sehr erheblich gegenüber dem Harnsäure-N zurück; er beträgt von 3,4—10%, im Mittel 5,3% desselben (nach der Kupfermethode beträgt der Basen-N 42% des Harnsäure-N).

Die Vergleichung beider Methoden führte die Vff. daher zu den Schlüssen: 1. Die Bestimmung der Xanthinbasen im Harne nach der KRÜGER-WULFF'schen Methode ergiebt viel zu hohe Werte, etwa das Siebenfache. Dementsprechend sind auch die Alloxurkörperwerte zu hoch. — 2. Die zu hohen Werte der Xanthinbasen lassen sich nicht durch einen konstanten Fehler auf die wirklichen zurückführen, da kein gleichbleibendes Verhältnis zwischen beiden besteht. — Die Resultate stehen mit den von MALFATTI aufgestellten Schlufsfolgerungen (Centr.-Bl. f. inn. Med. **18**. 1; C. **97**.

I. 521) in striktem Gegensatz, den sich Vff. nicht recht zu erklären vermögen. (Dtsch. Med. Wchschr. **23**. 354—57. 3/6. Chem. Lab. pathol. Inst. Univ. Berlin.) PROSK.

Edward Kremers und **Oswald Schreiner**, *Anwendung der Carvoximmethode zur quantitativen Bestimmung von Carvon im verfälschten Krauseminzöl.* Obwohl physikalische Bestimmungsmethoden zur Unters. ätherischen Öle gute Dienste geleistet haben und stets sehr wichtig bleiben werden, so muſs doch eine chemische Unters. der Öle erstrebt werden. Vff. haben daher eine Methode ausgearbeitet, um den Carvongehalt von ätherischen Ölen zu bestimmen, vgl. KREMERS und SCHREINER, Pharmaceutical Review **1896**. 76. (Diese Methode besteht darin, daſs durch Einw. von Hydroxylamin das in ca. 10 g eines ätherischen Öles enthaltene Carvon in das Oxim verwandelt wird, die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abgetrieben werden und das schwerer flüchtige kryst. Carvoxim gesammelt, getrocknet und gewogen wird. Der Ref.). Diese Methode wurde nun angewandt, um den Carvongehalt eines mit Cedernholzöl und Gurjanbalsamöl verfälschten Krauseminzöles zu bestimmen. Vff. zeigen, daſs durch Mischung von 50% Krauseminzöl mit $33\,^1/_3$% Cedernholzöl und $16\,^2/_3$% Gurjanbalsamöl ein Gemisch erhalten wird, welches den Anforderungen der Amerikanischen Pharmakopöe bezüglich des D. und der Drehung vollkommen entspricht, während natürlich der Carvongehalt eines solchen Gemenges (28,2%) bedeutend niedriger, als der des echten Krauseminzöles ist (56,4%). Durch eine Ermittelung des Carvongehaltes mittels der Carvoximmethode kann eine solche Verfälschung dann ermittelt werden. Die bei ihren Unterss. erhaltenen Resultate teilen Vff. in einer Tabelle mit. Es ergiebt sich, daſs die durch die Methode erhaltenen Resultate, wegen des groſsen Gehaltes der Zusatzprodukte an schwer flüchtigen Sesquiterpenen etwas zu niedrig ausfallen, weil die Sesquiterpene die Krystallisation des Carvoxims etwas hindern. Die Resultate sind indes befriedigend. Die Best. des Carvongehaltes durch fraktionierte Destillation der Öle giebt weit schlechtere Resultate. (Pharmaceutical Review **1896**. November; Sep. v. d. Vffn. Wisconsin. Pharm. Labor. der Univ.) HESSE.

G. Fassbender u. **J. Kern**, *Über die Ursache der niedrigen Jodzahl von Leinkuchenfetten.* Die diesbezügliche Meinungsverschiedenheit von A. KETEL und A. C. ANTUSCH einerseits (Z. Angew. Ch. **1896**. 581; C. **96**. II. 909) und MASTBAUM andererseits (Z. Angew. Ch. **1896**. 719; C. **97**. I. 200) wurde von den Vff. zu Gunsten MASTBAUM's durch Verss. entschieden. Verwandt wurde A gereinigte Leinsaat, B Leinsaat mit 9% fremden Samen, worunter 5,3% ölhaltige Cruciferensamen. Die hieraus durch verschiedene Operationen dargestellten Öle zeigten nachstehende Jodzahlen:

Öl von:	A	B
Kalt gepreſst, von 37% Ölgehalt auf 25% gebracht	180,5	180,5
Bei 70° gepreſst, von 25% Ölgehalt auf 12% gebracht	180,3	175,3
Extrahiert, von 12% Ölgehalt auf 0° gebracht	179,9	162,5

Hieraus folgt: 1. daſs, zumal bei kalter Pressung, aus unreiner Leinsaat ein reines Leinöl erhältlich ist; 2. daſs Leinkuchen von unreiner Saat ein sehr unreines Leinöl enthalten mit weit höherem Gehalt an Cruciferenölen, als die ursprüngliche Leinsaat. Aus der niedrigen Jodzahl des Leinkuchenfettes kann somit nicht quantitativ auf stattgehabte Beimischungen geschlossen werden.

Die meist in Fabriken verarbeitete Asow-Leinsaat kann bis 10% fremde Ölsamen (Raps, Hederich, Senf) enthalten. Die Jodzahl des extrahierten Gesamtfettes

wird hiernach nicht unter 170 liegen; beim Pressen wird das leichter flüssige Leinöl vorwiegend ausfließen, die schwerer flüssigen Cruciferenöle im Kuchen verbleiben, so daß die Jodzahl des Kuchenfettes sich der um 100 liegenden Jodzahl der Cruciferenöle nähert. (Z. Angew. Ch. **1897**. 331—32. 1/6.) SCHMITZ-DUMONT.

Hermann Eisenlohr, *Über Paraffinbestimmung*. (Forts. von **97**. I. 1263.) Die Alkoholäthermethode erwies sich ebenfalls unbrauchbar; Temperaturschwankungen von wenig Graden verursachten bedeutende Differenzen. Vf. prüfte nunmehr die Alkoholmethode und untersuchte zunächst die Löslichkeit der Paraffine in A. Nach HÖLAND (Chem.-Ztg. **1893**. 1410; C. **93**. II. 988) sind dieselben bis herab zu F. 34° bei 0° in absolutem A. vollkommen unl. Entgegen dieser Angabe und übereinstimmend mit HOLDE (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 21; C. **97**. I. 443) ergab sich für Paraffin F. 56° bei —2 bis —4° in 99,8%ig. A. noch eine Löslichkeit von 0,18%; mit fallendem F. steigt diese Löslichkeit. Weichparaffin vom F. 38° blieb selbst bei —18° noch zu etwa 8% gel. Da die Flüchtigkeit der Paraffine bei höheren Temperaturen, wie im ersten Abschnitt erwiesen, wesentliche Fehler in der Bestimmung verursacht, so wurde bei allen Verss. zur Wägung über H_2SO_4 im Vakuumexsikkator bei einer den F. des Paraffins nur wenig überschreitenden Temperatur getrocknet, und so das Paraffin mit absoluter Genauigkeit zurück erhalten. Zur weiteren Ausarbeitung einer Paraffinbestimmungsmethode, vorläufig für Paraffinschuppen, wurde die Löslichkeit der Paraffinöle in einem A. untersucht, der so weit mit W. verd. ist, daß die Paraffine daraus durch niedere Temperatur quantitativ abgeschieden werden. Bei Verss., völlig paraffinfreies Öl zu erhalten, zeigte sich, daß aus einem Gelböl, D. 0,853, bei Temperaturen unter —8° noch 25—30% reine Paraffine, F. 13 bis 17°, erhalten wurden. Ein solches Paraffin vom F. 15½° zeigte D^{16}. 0,789. Der niedrigste F., 8°, wurde bei einem zu 8% aus Solaröl abgeschiedenen Paraffin beobachtet. Das zurückgewonnene Gelböl besaß D. 0,902, fing bei 300° zu sieden an u. hinterließ im Siedekolben ein bei —18° nicht erstarrendes Schmieröl; das Destillat zeigte ebenfalls bei —18 bis —20° keine Abscheidung. Von diesem paraffinfreien Präparat lösten sich in A. von 80° Tr. bei —18° in 125 ccm noch 0,0735 g, während Paraffin, F. 31°, darin bei —18° unl. sich erwies. Paraffin kann somit in harzfreien Massen, die nicht mehr als 14% Öl enthalten, mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden.

Für *Bestimmung von Paraffinschuppen aus Braunkohlenteer* giebt Vf. folgende Vorschrift; 0,5 g Substanz in 100 ccm absolutem A. gel., unter Umrühren mit 25 ccm W. versetzt, werden in einer Kältemischung aus gleichen Teilen Eis und Kochsalz auf —18 bis —20° gekühlt und das in kurzer Zeit quantitativ abgeschiedene Paraffin mittels der von HOLDE (loc. cit.) beschriebenen Kühlvorrichtung auf ein bei 35° im Vakuumexsikkator zu konstantem Gewicht getrockneten Filter filtriert, mit A. von 80° Tr. und —18° Temperatur gewaschen, bis das Filtrat durch W. nicht mehr getrübt wird, und bei 35—40° im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach 6—8 Stunden ist konstantes Gewicht erreicht. Dieses Verf. ist für alle Paraffine vom F. 60 bis 31½° brauchbar. (Z. Angew. Ch. **1897**. 332—36. 1/6.) SCHMITZ-DUMONT.

Edward Kremers und **Oswald Schreiner**, *Quantitative Bestimmung von Phenolen in ätherischen Ölen*. Bei der Bestimmung des Phenolgehaltes durch Ausschütteln mit mehr oder weniger konz. Lsg. von KOH wird stets etwas von den Nichtphenolen des Öles und das gesamte Harz eines Öles mitgelöst. Zur Bestimmung von Thymol in Ölen geben Vff. folgende Vorschrift. Ein bestimmtes Gewicht des Öles wird in einer mit Glasstopfen versehenen Bürette mit einem gleich Vol. PAe. vermischt, das Vol. der Mischung genau abgelesen, dann mit 5%iger KOH-Lsg. geschüttelt und die alkal. Lsg. nach dem Absetzen in ein graduiertes Gefäß von 100 ccm Inhalt gegeben. Diese Operation wird mehrere Male wiederholt, bis keine Verminderung

des Vol. des Öles mehr stattfindet, oder besser, bis das Öl die Flückiger'sche Rk. auf Thymol nicht mehr giebt. Diese Rk. besteht darin, daſs einige Tropfen des Öles mit 20 Tropfen Chlf. vermischt und gelinde mit einem Stückchen NaOH erhitzt werden. Bei Ggw. von Thymol erscheint eine rote Färbung. Ist alles Thymol entfernt, so ergiebt die Differenz des Vol. der Fl. vor und nach dem Ausschütteln die Menge des im Ol vorhandenen Thymols an. Die alkal. Lsg. wird dann mit 5%igem KOH auf 100—200 ccm aufgefüllt, 10 ccm dieser Lsg. mit $^1/_{10}$ N.-Jodlsg. (geringer Überschuſs) versetzt, wodurch ein Nd. der braunroten Jodverb. des Thymols erfolgt:

$$C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O.$$

Dann wird die Lsg. schwach angesäuert, auf 500 ccm verdünnt und in 100 ccm dieser Lsg. der Jodüberschuſs mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlsg. bestimmt. Vff. machten Mischungen von reinem Thymol mit Cymol und Limonen und unterwarfen dieselben der obigen Methode. Folgende Resultate wurden erhalten:

Thymol gel. in:	Vorhandene Menge	Gefundene Menge: Jodmethode	Gefundene Menge: Lösungsmethode
Cymol	25,0 %	24,92% 25,34%	28,00%
Limonen	25,00%	25,25% 25,60%	30,0 %

Bei der Bestimmung von Carvakrol setzt sich der Nd. der Jodverb. schwieriger ab, es empfiehlt sich, den Nd. vor dem Ansäuern abzufiltrieren. Aus den erhaltenen Resultaten, welche in einer Tabelle zusammengestellt werden, ergiebt sich, daſs be der Lösungsmethode stets viel zu hohe Werte erhalten werden. Die Jodmethode ist der Lösungsmethode sehr überlegen und nicht schwer ausführbar. — Die Unters soll auf Eugenol und andere Phenole ausgedehnt werden. (Pharmaceutical Review. Sep. von den Vffn. 1—6. Wisconsin. Univ.-Labor.) Hesse.

William Frew, *Die Analyse von Würzen, Bieren und anderen Braumaterialien: 1. Bestimmung der Trockensubstanz von Würzen und Bieren. 2. Bestimmung der Zuckerarten.* Es werden die Normen besprochen, welche 1890 von dem in Wien versammelten Kongreſs für die Analyse aufgestellt worden sind; deren allgemeine Einführung in England wird empfohlen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 312—15. 30/4. Scottish Section, Glasgow. [30/3.*].) Bodländer.

G. Romijn, *Über eine jodometrische Zuckerbestimmung.* Vf. hat sein Verf. zur Bestimmung des HCOH durch Oxydation mit J in alkal. Lsg. (Z. anal. Ch. **36**. 19; C. **97**. I. 310) auf die Zuckerarten ausgedehnt. Unter der Annahme, daſs die Rk. in gleichem Sinne wie beim HCOH verläuft, wird Glykose zu Glucons. oxydiert:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CH=O + 2J + 3NaOH =$$
$$CH_2OH(CHOH)_4-C=O\cdot ONa + NaJ + 2H_2O.$$

Bei der groſsen Empfindlichkeit der Zuckerarten gegenüber alkal. Mitteln war vorauszusehen, daſs eine einheitliche Rk. zwar nicht stattfindet, daſs aber die Oxydation in der Hauptsache der Gleichung verläuft, die Einhaltung gewisser Bedingungen vorausgesetzt. Um freie Alkalien zu vermeiden, arbeitet Vf. mit einer Boraxjodlsg., bei deren Mischung die braune Farbe nur sehr wenig heller wird, so daſs nur sehr wenig Hypojodit und Jodat gebildet wird. Man kann die gemischte Lsg. sogar aufbewahren, ohne eine groſse Abnahme der Wirksamkeit befürchten zu müssen. Zur Darst. l. man Borax in einem Teil des W. unter Erwärmen auf, setzt nach dem Ab-

kühlen konz. J-Lsg. zu und füllt das Ganze auf ein bestimmtes Volum auf. In 25 ccm enthielt Vf.'s Lsg. 1 g Borax und eine, nach dem Ansäuern, 30—33 ccm $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. entsprechende Menge J. Die Einw. auf Zuckerlsgg. geschah bei 25° C. in enghalsigen Flaschen mit hohem Glasstopfen und umgelegtem, nach innen geneigtem Rand. Zuckerlsg. u. Boraxjodlsg. wurden in die Flaschen pipettiert, der Stopfen aufgesetzt und mittels einer einfachen, aus zwei ineinander gewundenen Kupferdrähten bestehenden Klemme festgehalten. In die Rinne zwischen Stopfen u. Rand wurde zur Dichtung wenig W. gebracht. Die bei 25° mit 35—50 ccm Zuckerlsg. (154—164 mg Zucker) u. 16—22-stünd. Einw. erhaltenen Zahlen schwanken von 97,76—99,47% der angewandten Zuckermenge; 20—24 Stdn. später findet man nur etwa 2% Zucker mehr, so daſs man nach 18 Stdn. die Rk. als abgelaufen ansehen kann. Die Zurücktitrierung des J erfolgt nach dem Ansäuern mit 1,5 ccm HCl (D. 1,126). — Bei gröſserer Verd. wird das Resultat durch hydrolytische Dissociation des Borax höher, setzt man aber gleichzeitig H_3BO_3 zu, so wird die Rk. stark aufgehalten.

Fruktose wird unter obigen Bedingungen fast gar nicht angegriffen, so daſs man mit dem Verfahren Glykose neben Fruktose, im allgemeinen neben Ketosen genau bestimmen kann. Die Aldosen: Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose und Rhamnose verhalten sich im groſsen und ganzen wie Glykose. Salzsaures Chitosamin, das leicht in ein Fruktosederivat übergeht, wird von Boraxjod als eine Aldose oxydiert. Sorbose verhält sich wie Fruktosen. Zusammengesetzte Zuckerarten werden von Boraxjod sehr stark angegriffen; relativ gering Maltose und Laktose, stark hingegen Saccharose, Raffinose und Stachyose. Boraxjod erscheint für die Bestimmung aller reduzierenden Zuckerarten verwendbar, welche die Gruppe $-C\Big<{H \atop O}$ enthalten. — Auſser durch Zuckerarten wird eine starke Reduktion des Boraxjods in erster Linie durch CHJ_3 bildende Stoffe verursacht. Acetaldehyd macht eine Ausnahme. A. scheidet kein CHJ_3 ab, stark dagegen tritt dies auf bei Milchs. u. beim Aceton. Bei Milchs. ist die nebenher gebildete Oxals. leicht nachzuweisen. Bei Glycerin und Mannit findet auch starke Oxydation statt. In Gemischen von Glykose mit Fruktose läſst sich erstere genau bestimmen, in Gemischen aus Laktose und Saccharose ergeben sich für erstere um ein geringes zu hohe Werte; Mannit hält die Oxydation der Glykose stark auf. — Für die Praxis ist das Verf. nicht sofort verwendbar, da z. B. im Wein das Glycerin, im Harn die Harns. Fehler verursachen werden. (Z. anal. Ch. **36**. 349—59. Juni. [15/2.] Apeldoorn. Kgl. Hofapotheke.) Hefelmann.

Pellet, *Zur Bestimmung des Invertzuckers.* Reine Traubenzucker- und Invertzuckerlsgg. reduzieren die Fehling'sche Lsg. schon völlig bei 15 Min. langem Erwärmen auf 77—80° C. im Wasserbade bei 85°. Die anderen, in unreinen Zuckerlsgg., z. B. Melasselsgg., enthaltenen reduzierenden Stoffe reduzieren dagegen die Fehling'sche Lsg. erst bei 100°. Man kann auf diese Weise den wirklich reduzierenden Zucker einerseits und die anderen reduzierenden Stoffe andererseits neben einander bestimmen. Soldaini'sche Lsg. verhält sich ähnlich; sie bietet aber keinen Vorteil gegenüber der Fehling'schen Lsg. (Bull. assoc. chim. **14**. 145; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 508.) Proskauer.

B. Jürgens, *Bemerkungen zur Ausführung der Roese'schen Fuselbestimmungsmethode und die Trinkbranntweine St. Petersburgs.* Vf. giebt zunächst eine Beschreibung des Roese'schen Verf. und der dabei innezuhaltenden Bedingungen, indem er sich an die Veröffentlichungen Sell's (Arbb. Kais. Ges.-A. **4**. 109; C. **88**. 1631) anlehnt. Er bemerkt, daſs ein Alkoholgehalt im Chlf. die „relative" Steighöhe desselben erniedrigt, was bei der Feststellung der Steighöhe des zu verwendenden Chlf.

zu berücksichtigen ist. Trotz der grofsen Variation der „relativen" Steighöhen sind die absoluten Steighöhen jedoch bei allen Chlf.-Sorten gleich; so bewirkte z. B. ein Branntwein mit einem Fuselgehalte von 0,0066 Vol.-Proz. in allen den unters. Chlf.-Sorten eine Seighöhenvermehrung um 0,01 ccm.

Die folgenden Erörterungen betreffen die genaue Einstellung des verd. A. auf die richtige D., wobei Vf. die von Sell (l. c.) gemachten Angaben zitiert und als brauchbar empfiehlt. Bei der Bestimmung selbst sind hauptsächlich zwei Momente häufig übersehen worden, die zu falschen Resultaten Veranlassung gaben, nämlich die Zimmertemperatur u. die Art des Schüttelns. Erstere soll nie mehr als 15—16° betragen, letzteres stets „gleichmäfsig" ausgeführt werden. Vf. braucht für 150 kräftige Schüttelbewegungen stets $1^1/_2$ Min. Als weitere Fehlerquellen des Verf. werden die ungenügend gereinigten inneren Wandungen der Schüttelbürette und ein möglicher Kohlensäuregehalt in den zu untersuchenden Roh- oder Feinsprit bezeichnet, die beide die Steighöhe des Chlf. wesentlich beeinflussen können. Der CO_2-Gehalt stammt von der vergorenen Maische her. Man soll nach Glasenapp die trockne Schüttelbürette häufiger mit konz. Schwefels. reinigen und die CO_2 mittels Dest. unter Zusatz von etwas Kalilauge oder durch halbstündiges Erhitzen am Rückflufskühler aus dem A. entfernen.

Nachdem Vf. die möglichen Fehlerquellen der Roese'schen Methode besprochen und auf die Umgehung derselben hingewiesen, geht er zur Unters. der Branntweine selbst über, indem er auch hier wieder in erster Linie die Sell'schen Angaben rekapituliert. Es werden die Sell'schen Tabellen zur Ermittelung des Fuselgehaltes zum Abdruck gebracht, nur hat Vf. neben den relativen Steighöhen des Chlf. auch noch die absoluten angegeben, und den ihnen entsprechenden Fuselgehalt. In einer zweiten Tabelle sind die Verdünnungen für die in der Praxis am häufigsten zur Unters. gelangenden Alkohole und Branntweine gegeben, in einer dritten die Menge des absol. A., die erforderlich ist, um den bei der ersten Verdünnung etwa zu schwach ausgefallenen A. wieder auf die gewünschte Stärke zu bringen, und Tab. IV enthält die den DD. entsprechenden Alkoholgrade von 29,04 bis 31,07 Vol.-Proz. (Schlufs folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 225—29. 241—46. 15. u. 20/4. Lab. der Spritfabr. von Keller & Co. in St. Petersburg.) Proskauer.

B. Jürgens, *Bemerkungen zur Ausführung der Roese'schen Fuselbestimmungsmethode und die Trinkbranntweine St. Petersburgs.* (Schlufs zu vorst. Ref.) Die Trinkbranntweine der Fabriken St. Petersburgs. Die Reinigung der St. Petersburger Trinkbranntweine geschieht fast ausschliefslich durch Holzkohle und eine damit verbundene Rektifikation. In der Praxis unterscheidet man die kalte Reinigung und Dampfreinigung. Erstere besteht in der Filtration des verdünnten Branntweins über Holzkohle, während die Dampfreinigung auf Rektifikation beruht. Die besseren Fabriken reinigen die Branntweine zuerst durch Rektifikation u. nehmen dann die Filtration durch Kohle vor. Es unterscheidet sich daher ein einfach gereinigter Branntwein ganz wesentlich im Geruch und Geschmack von einem doppelt gereinigten. Die Holzkohle nimmt das Fuselöl nicht quantitativ fort. — Die sogen. Tischbranntweine werden meist einer dreifachen Reinigung unterworfen u. stehen daher hinsichtlich Reinheit auf einer hohen Stufe. Vf. hat nur in zwei Proben von Tischbranntweinen einen bedeutenden Fuselgehalt konstatiert, woraus er für diese beide auf eine primitive Art der Reinigung schliefst. Die Grundbedingung für das Gelingen der Reinigung ist die Verwendung eines sorgfältig rektifizierten Sprits und einer frischen, porösen Holzkohle.

Bei der Rektifikation beginnen mit der Abnahme des Alkoholgehaltes sich die Fuselöle im Destillate zu zeigen, u. zwar in dem Mafse reichlicher, als das Destillat an A. ärmer wird, bis zum Schlufs nur reines Fuselöl, gemischt mit Wasserdämpfen,

übergeht. So enthielt nach Vf.'s Analysen die Fraktion mit 95,7% A. 0,021% Fuselöl, bei 95% A. 0,065%, bei 93,8% A. 0,580%, bei 92% A. 1,865% und bei 81% A. 13,74% Fuselöl. Die Mittelfraktion von 96—97% A. ist von großer Reinheit. Bei der Branntweinbereitung nimmt man aber nicht diese Fraktion allein, man geht auf diejenige von 95% und noch weniger herunter, so daß ein minder reiner Branntwein gewonnen werden muß. — Der auf 40% verd. Sprit gelangt dann zur Filtration durch Holzkohle.

Die vom Vf. ausgeführten Analysen Petersburger Branntweine berücksichtigten den Gehalt an A., Trockenrückstand, Mineralstoffen, Fuselöl und das Verhalten des Branntweins gegen Schwefels. Vf. machte die Beobachtung, daß die von äth. Ölen, Fettsäureestern u. Aldehyden freien Branntweine, ohne vorhergehende Dest. nach Roese bestimmt, andere, und zwar meist höhere Fuselölzahlen lieferten, als nach der Dest. mit Kali. Es scheinen gewisse Beziehungen zwischen der Trockensubstanz und der Steighöhenvermehrung des Chlfs. zu existieren. Die erstere stammt zum Teil aus der Kohle, zum kleineren Teil aus dem zur Verdünnung angewendeten W.; die in den Branntweinen aufgefundene Asche rührt vorzugsweise aus der Kohle her.

Das bei der Roese'schen Methode in Gebrauch gewesene Chlf. läßt sich durch 3—4-maliges Ausschütteln mit W. regenerieren; darauf wird es mit $^1/_{10}$—$^1/_8$ seines Volums konz. Schwefels. so oft geschüttelt, bis keine Färbung der S. mehr eintritt, darauf mit Sodalsg. von der S. befreit, mit $CaCl_2$ entwässert und destilliert.

Vf. stellt die durch Analyse gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen. Dieselben zeigen, daß die gereinigten „Trinkbranntweine" der Petersburger Fabriken bei Gehalten an A. zwischen 40—40,5% (Tr.), Trockensubstanz 0,0045—0,0147 g in 100 ccm, Asche 0,0013—0,0192 g in 100 ccm 0,0132—0,177% Fuselöl enthalten; beinahe die Hälfte der untersuchten Proben ergab 0,1% Fuselöl. Die sogen. Tischbranntweine enthielten 40,1—41% A. (Tr.), 0,004—0,033 g Trockensubstanz, 0,0025 bis 0,09 g Asche und 0—0,13% Fuselöl in 100 ccm; nur bei einer einzigen Probe wurde diese letztaufgeführte Menge Fuselöl konstatiert. (Pharm. Z. f. Rußland **36**. 257—63. 4/5. Lab. Spritfabrik von Keller & Comp. Petersburg.) Proskauer.

Arthur W. Crossley, *Notiz über Wechsler's Methode zur Trennung von Fettsäuren.* (J. Chem. Soc. London **71**. 580—84. — C. **97**. I. 568.) Bodländer.

A. Devarda, *Die Fettbestimmung in der Milch und in den anderen Molkereiprodukten.* Vf. bespricht die verschiedenen Methoden der Milchfettbestimmung u. giebt nach seinen Erfahrungen den Methoden von Soxhlet und Gerber den Vorzug vor allen anderen. Namentlich letztere soll in bezug auf Einfachheit und Leistungsfähigkeit, sowie durch die verhältnismäßig geringen Anschaffungskosten u. Materialverbrauch die größten Vorteile bieten. Das refraktometrische Verf. von Wollny ist nach Vf.'s Ansicht noch zu wenig ausgearbeitet, um mit den anderen Verff. konkurrieren zu können; auch erscheinen ihm die Anschaffungskosten zu hoch. An Konservierungsmitteln empfiehlt Vf. Kaliumdichromat und Formaldehyd, welche beide bei den bevorzugten Verff. ohne Schaden der Milch zugesetzt werden können. Der Fettgehalt von Rahm, Butter und Käse kann nur gewichtsanalytisch genau ermittelt werden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Land. **1897**. Sep. v. Vf.) Haefcke.

D. Holde, *Zur Jodzahl der Kakaobutter.* Vf. berichtigt auf Ersuchen von Fabris seine Mitteilung über die von diesem angeführte Höchstgrenze (Z. anal. Ch. **36**. 163; C. **97**. I. 1135) dahin, daß letzterer die Zahl 51 nicht der Hübl'schen Originalarbeit entnommen habe, welche 34 angiebt, sondern der 1. Auflage der Benedikt'schen „Analyse der Fette u. Wachsarten", S. 253. In der neuesten Auflage dieses Buches ist die erwähnte falsche Zahl nicht mehr vorhanden. (Z. anal. Ch. **36**. 381. Juni. Charlottenburg.) Hefelmann.

William H. Krug, *Eine Neuberechnung der Wein'schen Tabelle zur Ablesung der dem gefundenen Kupfer entsprechenden Stärke mit Zugrundelegung des Faktors 0,92.* Unter der Annahme, daſs die Formel der Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$ lautet, und daſs alle Stärke in Dextrose umgewandelt wird, ist in den ursprünglichen Tabellen der Faktor 0,90 angewandt. Nach der NÄGELI'schen Formel der Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ wird der Faktor 0,918. OST bestimmte ihn bei Anwendung der SACHSSE'schen Methode gleich 0,925. Als Mittel von diesen beiden Zahlen empfiehlt WILEY den Faktor 0,92, welcher auch den vorliegenden neuen Tabellen zu Grunde gelegt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 452—54. Juni. [24/3.].) HAEFCKE.

W. F. Keating Stock, *Die Probenahme und Analyse von Koks und die Beurteilung von Kohle für Kokereizwecke.* Der Vf. giebt ausführliche Vorschriften zur Probenahme. Zur Wasserbest. nimmt man 100 g, zur Aschenbest. 1—2 g. Zur Schwefelbest. mischt man 1 g fein gepulverten Koks mit etwa 1 g eines Gemisches von $Ca(OH)_2$ und CaO, befeuchtet mit 1 ccm W., trocknet schnell und erhitzt in der Muffel auf helle Rotglut, bis die Kohle verschwunden ist. Dann kühlt man, versetzt in einem Erlenmeyerkolben mit 20 ccm k. W. und 5 ccm gesättigtem Bromwasser, giebt $7^1/_2$ ccm konz. HCl hinzu und kocht 5 Minuten. Das klare Filtrat mit dem Waschwasser wird aufgekocht und die Schwefels. durch Chlorbarium gefällt. Man darf bei der Schwefelbestimmung nicht in einer Muffel erhitzen, in der gleichzeitig die Aschenbestimmung vorgenommen wird, weil bei der Veraschung Schwefeldioxyd entweicht, welches von dem Kalk aufgenommen wird. Zur Phosphorbestimmung wendet man 10 g Koks an, extrahiert die Asche mit bromhaltiger Salzs. und fällt nach Neutralisation der S. und Zusatz von Salpeters. mit Ammoniummolybdat. In einem Nachtrag zeigt der Vf., daſs durch Salzs. bis 30% der Phosphors. nicht ausgezogen werden, die erst beim Schmelzen mit Natriumcarbonat l. gemacht werden. Trotzdem genüge für gewöhnliche Zwecke die Salzsäureextraktion. Ferner werden Vorschriften gegeben für die mechanische und chemische Analyse von Steinkohlen für Kokerei. Bemerkenswert ist, daſs der Vf. im Flugstaub von Koksöfen Zinkoxyd fand, in einem Falle 43,51%. Der Schwefel ist im Koks zum Teil als Magnetkies mit 16% Schwefel vorhanden. An l. Salzen enthält unveraschter Koks 0,08—0,27%; dieselben bestehen aus Calcium- und Magnesiumsalzen von Thioschwefels., schwefeliger S. und Schwefels. Lösliche Sulfide sind nicht vorhanden; dieselben oxydieren sich wahrscheinlich beim Ablöschen des Koks. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 304—9. 30/4. Newcastle Section. [25/3.*].) BODLÄNDER.

Ch. Blarez, *Über die Analyse eines als „industrielles Olivenöl" bezeichneten Öles, sowie über ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Mineralölzusatz.* Das technische Olivenöl zeigte D^{15}. 0,9087, Jodzahl 69, Verseifungszahl 134 und 10,9% freie Öls. Zur annähernden Bestimmung von Mineralölen in fetten Ölen schüttelt man 10 ccm Öl mit 10 ccm konz. H_2SO_4 in einem graduierten Rohr heftig um und läſst 24 Stunden stehen. Man erhält dann zwei Schichten: eine untere, fast schwarze, saure Schicht, die aus dem fetten Öl und H_2SO_4 gebildet worden ist, und eine weiſse obere Schicht, welche das Mineralöl repräsentiert. Aus dem Volum der letzteren läſst sich der Prozentgehalt annähernd berechnen. (Rev. intern. falsific. **10**. 84—85. Mai/Juni. Bordeaux.) HEFELMANN.

P. Truchot, *Analyse u. Nachweis von Kunstseide.* Kunstseide verbrennt leicht ohne Geruch nach verbranntem Horn und liefert saure Dämpfe. D. 1,490, während das D. der Seide von 1,367—1,357 schwankt. Kunstseide löst sich in SCHWEITZER's Reagens unter anfänglichem Aufblähen, HCl-Zusatz oder W. erzeugen einen weiſsen, flockigen Nd. von Cellulose. Diphenylamin giebt mit der dunkelgelben Lsg. von Kunstseide in konz. H_2SO_4 eine dunkelblaue Färbung. Diese Rk. kann auf der Faser selbst angestellt werden und ist äuſserst empfindlich. Gleich brauchbar ist die

Brucinrk. (Rosafärbung). Kunstseide hinterliefs 1,52% Asche und enthielt 0,23% Nitrat-N, entsprechend 1,63% Trinitrocellulose. (Rev. intern. falsific. **10**. 87—88. Mai/Juni.) HEFELMANN.

Depaire, *Alkalische Verbindungen im Kakao.* Puderkakaosorten mit 25,65 bis 39,24% Kakaobutter und 3,4—6,7% W. erforderten zur Neutralisation des wss. Extraktes der Asche von 100 g 34—92 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl. Ein Kakao mit 40% Kakaobutter erforderte 100 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl. Unter Zuhilfenahme von Alkalien aufgeschlossene Kakaosorten verbrauchten erheblich mehr Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-HCl. Fügt man zu einem Kakao mit 30% Butter 3% K_2CO_3, so verbraucht man in maximo 100 + 459 = 559 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl, setzt man 3% Na_2CO_3 zu, so sind in maximo 100 + 570 = 670 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl erforderlich. Diese Zahlen erhöhen sich mit sinkendem Buttergehalt. So verbrauchte ein Kakao mit 40% Butter 100 ccm, ein solcher mit 30% 117 ccm, ein solcher mit 20% 134 ccm u. ein völlig entölter Kakao 167 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl. (Bull. Soc. de pharm. de Brux. **1896**. 233; Rev. intern. falsific. **10**. 92. Mai/Juni.) HEFELMANN.

E. Carlinfanti, *Die Kryoskopie, angewendet auf die Milchanalyse.* Vf. bestimmt mit einem BECKMANN'schen Thermometer den E. für verschiedene Milchproben von verschiedenen Tieren sowohl in frischem Zustande, als auch 48 Stdn. später, sowohl rein, als auch nach dem Zusatz von W. Hierbei wird der Schmelzpunkt der reinen Milch stets zwischen —0,55 bis —0,59° beobachtet. Durch die Veränderung der Milch wird der Schmelzpunkt derselben erniedrigt, man kann aber eine Milch, welche bei —0,59° erstarrt, nicht als umgeschlagen betrachten. Der E. der Milch ist augenscheinlich unabhängig von der darin enthaltenen Menge an Fett und Albuminoiden und wird nur bestimmt von der Menge der im Serum wirklich gel. Stoffe. So kann man Milch mit einer 9%igen Milchzuckerlösung (F. ca. —0,55 bis —0,59°) verdünnen, ohne dafs sich deren F. ändert. Wird dagegen der Milch Wasser zugesetzt, so wird deren F. erhöht, und zwar für je 10% Wasser um 0,05—0,065°. Dieses Verhalten kann zur Entdeckung von Fälschungen benutzt werden. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 460 bis 466. 10/7. [7/2.] Rom. Lab. chim. della sanità.) FROMM.

Bibliographie.

Fortsetzung von Seite 80.

Kieselich, E., Der praktische Bierbrauer. Ein auf praktischen Erfahrungen beruhendes Lehrbuch der Bierbrauerei. Mannheim 1897. gr. 8. XV u. 338 pg. Mark 12

Krafft, F., Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1897. gr. 8. Mit Holzschnitten. Mark 15.

Ledebur, A., Lehrbuch der mechanisch-metallurgischen Technologie (Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege). 2., neu bearbeitete Auflage. Lieferung 5. Braunschweig 1897. gr. 8. SS. 14 u. 625—709 mit 120 Abbildungen. Mark 5. Das jetzt vollständige Werk, 813 SS. mit 729 Abbildungen, Mark 26.

Lenz, T., Die Farbenphotographie. Eine kurze Zusammenstellung ihrer verschiedenen Methoden. Braunschweig 1897. 8. IV u. 76 SS. Mit 4 Holzschnitten. Mark 2.

Manceau, E., Sur le Tannin de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine. Epernay 1896. 4. 147 pg. Mark 6.

Mascart, E., et Joubert, J., Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme. 2. édition, entièrement refondue par E. MASCART. Volume II: Méthode de mensure et applications. Paris 1897. gr. in-8. 917 pg. av. 160 figures. Prix de souscription. Mark 12,30.
L'ouvrage complet, 2 volumes, 1896—97. 838 et 917 pg. av. 286 figures Mark 37, chaque volume séparé Mark 20,50.

Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Avec résumé en langue Française. Volume IV. Livraison 2. Kopenhague 1896. gr. in-8. pg. 85—197 et (Résumé) 36—92 av. 6 figures. Mark 4.
Cont.: Klöcker, A., et Schiönning, H., Que savons-nous de l'origine des Saccharomyces? — Jessen-Hansen, H., Etudes sur les Hydrates de carbone présents dans le Seigle, l'Orge et le Froment à différents états de développement. — Schiönning, H., Matras pour cultures sur blocs de plâtre.

Michel, K., Tabelle zum direkten Ablesen des Quantums Würze oder Bier, welches aus 100 kg Malz von bekanntem Extraktgehalt in verschiedenen Stärken gewonnen wird, sowie des Malzquantums, welches zur Erzeugung eines Hektoliters Würze oder Bier erforderlich ist. Mannheim 1897. gr. 8. 76 SS. Mark 2,50.

Miller, W. v., und **Kiliani, H.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 3., vermehrte u. verbesserte Auflage. München 1897. 8. 640 pg. m. 1 kolorierten Tafel u. Holzschnitten. Mark 10.

Moissan, H., Le Four électrique. Paris 1897. 8. VIII et 386 pg. av. 42 figures. Mark 12,50.

Pelissier, G., L'Eclairage à Acétylène. Historique, fabrication, appareils, applications, dangers. Paris 1896. 8. 238 pg. av. figures.

Pellat, A., Dupperay et Goisot, Thermodynamique. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 10,50.

Planck, M., Grundzüge der Thermodynamik. Leipzig 1897. gr. 8. VII u. 248 SS. mit 5 Holzschnitten. Leinenband. Mark 7,50.

Saare, O., Die Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. gr. 8. XII u. 577 SS. Mit 5 Tafeln u. Abbildungen. Leinenband. Mark 15.

Stockhausen, E. J. v., Über einige Umstände, die den Butterungsvorgang bei verschiedener Bauart der Butterfässer beeinflussen. Leipzig 1897. 8. 87 SS. Mark 1,50.

Teploff, M. N., Sur la Structure nodale de Chlorhydrate de l'Ammoniaque et de 250 autres Corps. St.-Petersbourg 1896. 8. 97 pg.

Tilden, W. A., Manual of Chemistry, theoretical and practical. London 1897. 8. 616 pg. with illustrations. Mark 10,80.

Wachter, V., Vollständiger Abrifs der anorganischen Chemie. Hamburg 1897. 8. Mark 2.

Waeber, R., Lehrbuch für den Unterricht in der Chemie, mit Berücksichtigung der Mineralogie und chemischen Technologie. 11. Auflage. Leipzig 1897. gr. 8. 265 pg. m. Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Wallenstein, J. G., Lehrbuch der Elektrizität u. des Magnetismus. Stuttgart 1897. gr. 8. VIII u. 394 SS. mit 230 Holzschnitten. Mark 3.

White, W. H., Materia Medica. Pharmacy, Pharmacology and Therapeutics. 2. edition. London 1897. 12. 640 pg. cloth. Mark 7,80.

Wolff, E., Composition moyenne des Matières fertilisantes des Végétaux et des Aliments du Bétail. Tables, précédées d'une notice par L. GRANDEAU. Nancy 1897. 8. Mark 0,80.

Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung. Redakteur: A. LUDWIG. Suhl. gr. 4. Mit 4 Abbildungen. — Jahrgang I: April 1897 bis März 1898 (24 Nrn.). Mark 12.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Apparate. **H. Müller**, Breslau, *Wärmeaustauschvorrichtung mit regelbarer Wirkung.* Die abzukühlende oder zu erwärmende Fl. befindet sich in einem Zwischenraum, welcher von den Mänteln zweier Hohlkegel, die auf einer gemeinschaftlichen Axe sitzen, gebildet wird. Der innere Hohlkegel ist zum äufseren auf der Axe senkrecht verstellbar, wodurch der Zwischenraum zwischen den beiden Kegelmänteln veränderlich wird. Je gröfser derselbe ist, eine umso geringere Einw. des in den Hohlkegeln befindlichen Kühl- oder Heizmediums auf die zu behandelnde Fl. wird eintreten u. umgekehrt. (Patentbl. **18**. 274. DRP. 91524. 3/5. 96.)

Desinfektion. **Karl Raspe**, Weifsensee b. Berlin, *Desinfektionsmittel.* Das Wasserstoffsuperoxyd wird als Desinfektionsmittel z. B. für Wunden und Abszesse, wobei es sehr rasch zers. wird, mit anderen Desinfektionsmitteln kombiniert, welche schwer oder gar nicht flüchtig sind und daher später nach der Zers. des Wasserstoffsuperoxyds als Schutzmittel an der desinfizierten Stelle zurückbleiben. Als derartige Mittel, welche gegen Wasserstoffsuperoxyd indifferent sein sollen, werden vorgeschlagen: Carbols., Salicyls., Thymol, Menthol, Campher, β-Naphtol, schwefelsaures Chinin, Glycerin, Chlorzink, auch Formalin und A. Die Wirksamkeit der Gemische wurde an verschiedenen Bakterien festgestellt. (Patentbl. **18.** 276. DRP. 91285. 2/4. 96.)

Elektrochemie. **Ludwig Höpfner**, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Sammlerelektroden.* Die elektrolytische Herstellung von Elektroden, deren Dichte im Inneren möglichst grofs ist, nach aufsen zu aber allmählich oder stufenweise abnimmt, geschieht dadurch, dafs der Metallniederschlag auf einen metallischen Kern oder Kohle bei abnehmender Temperatur oder Konzentration des Elektrolyten oder steigender Stromdichte erfolgt. (Patentbl. **18.** 288. DRP. 91848. 23/7. 96. — II. Zus.-Pat. zu 87430. 11/5. 95., vergl. C. **96.** II. 912; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 732 u. I. Zus.-Pat. 89289; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 1178.

James Albert Deuther, City of Boston, *Elektrischer Ofen.* Der elektrische Ofen ist mit einer beweglichen Elektrode und einer Vorrichtung versehen, um bei der Verschiebung dieser Elektrode neues Material in den Bereich des elektrischen Lichtbogens zu bringen. An der beweglichen Elektrode ist ein mit einer unteren Öffnung versehener Behälter angebracht, in welchem ein das zu verarbeitende Material aufnehmender, ebenfalls mit einer unteren Öffnung versehener Kasten der Art verschiebbar angeordnet ist, dafs bei der Verschiebung der Elektrode die beiden Öffnungen zusammenfallen, so dafs das im Kasten enthaltene Material auf die untere Elektrode fällt und dadurch in den Bereich des Lichtbogens gebracht wird. (Patentbl. **18.** 272. DRP. 91601. 22/9. 96.)

August Nufsbaum, Post, Haidenschaft, Österr. Küstenland, *Verfahren zum Ablösen elektrolytischer Niederschläge.* Um ein sicheres Loslösen des elektrolytischen Metallniederschlages von dem Modell zu ermöglichen, wird zwischen beide durch ein Druckrohr, welches mit dem Modell fest verbunden ist, Druckwasser eingeprefst, welches ein Ventil lüftet und dann zwischen Metallhaut und Modell eindringt. (Patentbl. **18.** 279. DRP. 91146. 28/5. 96.)

C. Hoepfner, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Zinkgewinnung.* Zinkchloridlaugen werden zwischen unll. Anoden und rotierenden, von den Anoden durch Membrane getrennten Kathoden elektrolysiert, wobei an den Kathoden Zink, an den Anoden Chlor erhalten wird. Die Kathoden sind scheibenförmig gestaltet und auf einer oberhalb des Bades angeordneten Welle befestigt. Es soll nach diesem Verf. ein dichtes, von schwammigen Stellen freies Zink erhalten werden. (Patentbl. **18.** 293. DRP. 91513. 28/6. 93.)

F. Störmer, Christiania, *Waschapparat für Amalgam.* In dem das auszuwaschende Amalgam (z. B. in einem elektrolytischen App. als Kathode benutztes Quecksilber) und die Waschflüssigkeit enthaltenden Behälter bewegt sich ein Hebekasten auf u. ab. Der Boden desselben ist mit Löchern versehen, durch welche am Boden des Behälters befestigte Stäbe etwas kleineren Querschnittes emporragen. Durch die Stäbe werden am Boden des Hebekastens feine ringförmige Durchtrittsspalten für das gehobene Amalgam gebildet, so dafs letzteres beim Herabfallen durch die Waschflüssigkeit dieser eine grofse Oberfläche darbietet. (Patentbl. **18.** 282. DRP. 91204. 5/3. 96.)

Wasserreinigung. **Friedrich Wilhelm Dünkelberg**, Kessenich b. Bonn a/Rh. z. Z. in Berlin, *Verfahren, Wasser zu filtrieren und gleichzeitig für besondere Zwecke geeignet zu machen.* Das Verf. besteht darin, dafs man im Umkreise eines Senkbrunnens gleich tiefe Bohrlöcher, welche mit Drain- oder siebartig durchlochten Eisenrohren ausgekleidet sind, anlegt u. in diese Bohrlöcher W. z. B. aus öffentlichen Gewässern oder Wasserleitungen einfliefsen läfst. Das den Bohrlöchern zugeführte W. wird durch die Erdschichten in den Senkbrunnen filtrieren. Handelt es sich

um W. für technische Zwecke, z. B. für Brauerei, so mischt man bei etwa ungenügendem Kalkgehalt des Leitungsw. diesem vorher Kalkw. in bemessenen Mengen bei. (Patentbl. **18**. 272. DRP. 91691. 4/7. 96.)

Metalle. **Emil Lawrence Oppermann**, London, *Apparat zur Amalgamation mittels Quecksilberdampf.* Der App. dient zur Ausführung der Amalgamationsverf. mittels Queskailberdampf nach dem Patent Nr. 86076; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 446. (Patentbl. **18**. 277. DRP. 91003. 23/8. 96.)

Alexander Niedringhaus, St. Louis, Miss., V. St. A., *Verfahren zum Vorbereiten von Stahl zum Emaillieren.* Der zu emaillierende Stahl wird in einem Ofen mit Salpeter mit oder ohne Zusatz von Chloriden (Salmiak, Chlorcalcium) derart erhitzt, daſs die durch Zers. der Salze entstehenden Gase auf die Oberfläche des Stahles einwirken. Es soll durch diese Behandlung ein besseres Haften des Emails erreicht werden. (Patentbl. **18**. 279. DRP. 91317. 30/9. 96.)

Alkalien. **Wilhelm Graff**, Heidelderg, *Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lösung von Kali- und Natronhydrat als Kaliumnatriumcarbonat.* Die nach dem Hauptpatente mit Kaliumcarbonat versetzte natronhydrathaltige Kalihydratlsg. wird behufs Trennung des Kaliumnatriumcarbonates vom Ätzkali zur Trockene oder fast zur Trockene eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit A. extrahiert, wodurch das Kalihydrat gel. wird, während Kaliumnatriumcarbonat ungel. zurückbleibt. (Patentbl. **18**. 282. DRP. 91730. 31/10. 96. — Zus.-Pat. zu 88003. 23/2. 96.; vgl. C. **96**. II. 1071; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 734.)

Heinrich Propfe, Mannheim, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserglas.* Während nach dem Hauptpatent Wasserglas unter Gewinnung von Salzs. als Nebenprod. dargestellt wird, indem Kochsalz mit Kiesels. gemischt und dieses Gemisch in Ggw. eines Reduktionsmittels mit Schwefels. behandelt wurde, wird jetzt Alkalinitrat verwendet, jedoch mit dem Unterschiede, daſs das Reduktionsmittel erst nach der Einw. der Schwefels. auf das Gemisch zugesetzt wird. Als Nebenprod. wird Salpeters. gewonnen.. Um an Stelle der Salpeters. wertvolle Verbb. derselben mit KW-stoff (Naphtalin) als Nebenprodd. zu gewinnen, ist es nötig, dem Gemenge von Sand u. Salpeter den betreffenden KW-stoff zuzusetzen und dann auf das Ganze Schwefels. einwirken zu lassen. Nach dem Entfernen des gebildeten Nitronaphtalins o. dgl. wird der Rückstand mit Kohle zu Wasserglas verschmolzen. (Patentbl. **18**. 272. DRP. 91714. 3/6. 96. — Zus.-Pat. zu 89776. 12/6. 96.; vgl. C. **97**. I. 526 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1180.

Thonwaren. **Breitwieser & Cie.**, **Basaltwerk Roſsberg**, Ober-Ramstadt, *Herstellung von Pflasterplatten.* Die nach dem Fuſse zu verjüngten Kopfsteine werden in bekannter Weise mit den Kopfflächen nach unten in die Formen eingepflastert und die Zwischenräume mit einer Betonmischung ausgefüllt, worauf keilförmig gestaltete Basaltstücke in die Fugen eingekeilt werden, um eine festere Verspannung der einzelnen Steine zu bewirken. (Patentbl. **18**. 283. DRP. 91339. 31/12. 95.)

Paul Askenasy, Marly-le-Grand, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung einer Glasur oder Emaille auf Ziegelsteinen, Thonwaren, Metallgegenständen und dergleichen.* Die Oberflächen von Ziegelsteinen, Thonwaren, Metallgegenständen oder dergl. werden mit oder, abgesehen von Metallgegenständen, ohne Verwendung einer Glasur oder einer Emaille mit dem elektrischen Lichtbogen bestrichen. Die einzelnen Steine oder Stücke, aus welchen Öfen oder Gefäſse geformt sind, werden feuerfest mit einander verbunden, wenn man die ganze Wandung der letzteren oder nur die Fugen mit dem elektrischen Lichtbogen bestreicht. Ein Verschmutzen der Glasur durch Kohlenstaub, von den Kohlen des Lichtbogens herrührend, kann durch Zusatz von Chlorcalcium zu den Kohlen vermieden werden. (Patentbl. **18**. 283. DRP. 91732. 29/1. 96.)

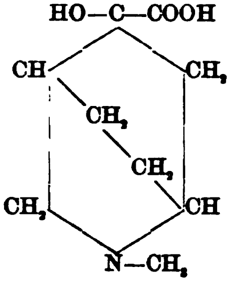
Organische Verbindungen, verschiedene. **Jean René Moïse**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden und Ferroalkalicyaniden.* Der durch Glühen eines Gemisches von Borax und Ammoniumchlorid erhaltene Borstickstoff wird mit kohlensaurem Kali u. Kienruſs innig gemengt und der Dunkelrotglut ausgesetzt. Hierbei findet folgender Vorgang statt:

$$4BN + 3K_2CO_3 + 2C = K_2B_4O_7 + 4KCN + CO_2.$$

Zur Darst. von Ferroalkalicyaniden werden Eisenfeilspäne zugesetzt. (Patentbl. **18.** 272. DRP. 91708. 31/5. 95.)

Ignatz Notkin, Kiew, *Verfahren zur Darstellung eines Fermentes (Thyreoïdin) aus der Schilddrüse.* Das Thyreoïdin gehört in die Klasse der ungeformten Fermente und wird nach dem neuen Verf. frei von dem in der Patentschrift Nr. 87906 des Erfinders (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 814) beschriebenen Thyreoproteïd, einem giftig wirkenden Colloïd, gewonnen. Man macht in den zerkleinerten Schilddrüsen das Thyreoproteïd durch 8 Tage währendes Stehen mit starkem (97%igem) A. unter Zusatz von Kochsalz unl., prefst den A. ab, entfettet die Drüsen durch Ä. vollkommen, trocknet sie unter 40° C., mahlt sie fein u. zieht darauf das Thyreoïdin durch 45%ig. A. oder zur Hälfte mit W. verd. Glycerin aus u. fällt es aus der Lsg. durch Ä.-A. oder durch B. eines Nd. von Calciumphosphat, wobei es mit niedergerissen wird. Der Nd. ist hellgelb, sehr klebrig und hygroskopisch und verliert durch Waschen mit Ä. seine Klebrigkeit. (Patentbl. **18.** 276. DRP. 91372. 31/7. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, *Verfahren zur Darst. eines p-Oxypiperidincarbonsäurederivats aus Tropinon.* In den Patenten Nr. 91121 u. 91122 wurde gezeigt, dafs Triacetonamin u. analog konstituierte Derivate des γ-Piperidons Blaus. zu addieren vermögen, und dafs die gebildeten Cyanhydrine (Nitrile) sich zu den entsprechenden Oxyss. verseifen lassen. In gleicher Weise lagert auch das Tropinon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 393), das als Derivat eines Piperidons aufzufassen ist, Blausäure an und läfst sich das entstehende Cyanhydrin zu einer Oxysäure verseifen. Die neue S., der unter Berücksichtigung der von MERLING angenommenen Tropinformel die nebenstehende Konstitution zuzuschreiben ist,



zeigt aufserordentliche Ähnlichkeit mit dem Ecgonin, mit dem es auch die gleiche Zus. hat. (Patentbl. **18.** 272. DRP. 91711. 25/3. 96. — Zus.-Pat. zu 91121. 26/5.; vgl. C. **97.** I. 1110.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Verhütung der Polymerisation von Formaldehyd.* Zur Bereitung des gasförmigen Formaldehyds (für Desinfektionszwecke) dient die wässrige Formaldehydlsg., welche in geeigneten App. erhitzt wird. Um nun hierbei eine teilweise Polymerisation des Formaldehyds zu verhindern, wird gemäfs der Erfindung ein Chlorid der Alkalien oder Erdalkalien in der Formaldehydlsg. aufgel. (Patentbl. **18.** 272. DRP. 91712. 21/5. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Oxycamphers.* Campherchinon $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ (B. **22.** 531) wird in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. reduziert. Der so entstehende Oxycampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CHOH\\|\\CO\end{matrix}$, welcher von den bisher unter diesem Namen beschriebenen Verbb. verschieden ist, schmilzt bei 196—198°, zeigt beträchtliche Wasserlöslichkeit und ist als Oxycampher schon dadurch charakterisiert, dafs er sich durch Chroms. wieder zu Campherchinon oxydieren läfst. Als A. bildet er ein Benzoylderivat und als Keton charakteristische Derivate, wie das Phenylhydrazon und das Semicarbazon. Er soll zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 273. DRP. 91718. 11/8. 96.)

Emil Fischer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung alkylierter Harnsäuren.* Die Alkylierung der Harns. ist bisher ausschliefslich durch Behandlung von trockenem harns. Blei mit Jodalkylen ausgeführt worden, und man gelangte auf diese Weise

nur bis zu Dialkylverbb. Gemäfs der Erfindung ist für die Alkylierung der Harns. der trockene Weg nicht erforderlich, sondern die Alkylierung findet auch in wss. Lsg. bei Einw. von Halogenalkylen auf die Alkalisalze der Harns. und ihrer Alkylderivv. statt. Dieses Verf. führt, im Gegensatze zu der älteren Methode, bei wiederholter Anwendung direkt von der Harns. bis zu ihren Tetraalkylderivv. Es läfst sich auch mit der älteren Methode kombinieren, indem man die auf trockenem Wege dargestellten Alkylverbb. in wss. alkal. Lsg. weiter alkyliert. (Patentbl. **18**. 273. DRP. 91811. 22/3. 96.)

A. Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung hexahydrierter Benzylamincarbonsäuren.* Benzylamincarbonss. und deren Alkylderivv. werden in alkoh. Lsg. mit Natrium behandelt. Die Hexahydroderivv. werden häufig in zwei stereoisomeren Formen als Cis- u. Trans-Verbb. erhalten. So liefert die o-Diäthylbenzylamincarbons. bei der Reduktion in amylalkoh. Lsg. zwei Hexahydroderivv., die durch Schütteln der Reaktionsmasse mit W. von einander getrennt werden, indem die Cis-Verb. sich im Amylalkohol befindet, während die Trans-Verb. in die wss. Fl. übergegangen ist. Die Cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbons. ist ein Öl von betäubendem Geruch; das salzsaure Salz krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln; F. 236—238°. Die entsprechende Trans-Verb. krystallisiert aus Aceton in langen, feinen Nadeln (F. 97°) und ist geruchlos; das salzsaure Salz ist ein Sirup. Hexahydroderivv. wurden ferner dargestellt aus der p-Diäthylbenzylamincarbons. und der p-Benzylamincarbons. Die neuen Verbb. sollen für medizinische Zwecke Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 273. DRP. 91812. 29/3. 96.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Benzylmorphin.* Man läfst Benzylhalogen auf Morphin zweckmäfsig bei Ggw. von Alkali oder Alkalialkylat und einem Verdünnungsmittel (A.) einwirken. Das gebildete Benzylmorphin wird durch Zusatz von HCl in das wl. Chlorhydrat übergeführt und als solches isoliert. Das Benzylmorphin ist in A., Ä., Bzl. etc. ll., krystallisiert in grofsen glänzenden Prismen oder Tafeln und besitzt die Konstitution:

$$C_{17}H_{18}NO_2 \cdot O \cdot CH_2C_6H_5;$$

es giebt in neutraler Lsg. die für Morphin charakteristische Blaufärbung mit Eisenchlorid nicht. Das Benzylmorphin hat bedeutende Vorzüge vor den bisher bekannten Alkyläthern des Morphins und speziell des Methylmorphins (Codeïn); die narkotische Wirkung soll bei ihm erheblich stärker sein als bei jenen, und die unangenehmen Nebenwirkungen des Morphins treten nicht auf. (Patentbl. **18**. 273. DRP. 91813. 9/4. 96.)

Appretieren, Färben. **J. Badon**, Brüssel, *Biegsamer, durchsichtiger und für Wasser undurchlässiger Stoff aus Gewebe u. Chromgelatine.* Ein weitmaschiges Gewebe, z. B. Musselin oder Spitzengewebe, füllt man in den Maschen mit Chromgelatine oder einem ähnlichen Material aus, macht die Chromgelatine durch Belichten unl., bestreicht das Gewebe auf beiden Seiten mit gekochtem Leinöl oder fettem Firnis, wiederholt die Behandlung mit Chromgelatine und Leinöl mehrmals und verziert das Gewebe durch Bedrucken. Die so hergestellten Gewebestoffe können wie eine Glasscheibe mittels eines Schwammes mit k. W. abgewaschen werden u. sollen als Stoff zu Vorhängen, Rouleaux, Velarien u. Schirmen benutzt werden. (Patentbl. **18**. 271. DRP. 91706. 17/12. 95.)

Georg Zingraf, Oberursel i. T., *Verfahren zur Herstellung von Mustern auf Leder.* Muster aus einem helleren u. dunkleren Ton derselben Farbe werden dadurch hergestellt, dafs man der zum Färben des Leders benutzten Farbe Eisenvitriol zusetzt, um sie dunkler zu machen u. durch Aufdrücken einer Schablone aus Papier, welche mit Oxals. getränkt ist, die Farbe teilweise wieder wegätzt. (Patentbl. **18**. 271. DRP. 91600. 10/5. 96.)

Lacke. **H. Flemming**, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Lacken.* Anstatt zum Auflösen von Bernstein u. Kopal, wie nach dem Hauptpatent, werden die Chlorhydrine des Glycerins, insbesondere Dichlorhydrin und Epichlorhydrin, zum Auflösen von Nitrocellulose u. daraus hergestellten Prodd. verwendet. (Patentbl. **18**. 275. DRP. 91819. 12/7. 96. — Zus.-Pat. zu 84146. 9/3. 95.; vgl. C. **96**. I. 632 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 1078.)

Farbstoffe. **Joh. Rud. Geigy & Co.**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst Benzaldehyd-2,5-disulfosäure.* Ersetzt man in dem Verfahren der Patentschriften Nr. 89397 und Nr. 90486 die daselbst verwendete Benzaldehyd-o-sulfos. durch eine Benzaldehyddisulfos. mit orthoständiger Sulfogruppe, z. B. durch die Benzaldehyd-o-m-disulfos., $COH:SO_3H:SO_3H$ = 1:2:5, so erhält man eine weitere Reihe von wertvollen, blaugrünen, alkaliechten Säurefarbstoffen, von denen einzelne Kombinationen gegenüber den analogen des Hauptpat. und seines Zusatzes sich infolge gröſserer Affinität zur Wollfaser durch besseres Ausziehen ihrer Farbbäder auszeichnen. (Patentbl. **18.** 275. DRP. 91315. 27/9. 96. — II. Zus.-Pat. zu 89397. 25/2. 96.; vgl. C. **97.** I. 528. u. I. Zus.-Pat. 90486; vgl. C. **97.** I. 840.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung von zum Drucken geeigneten Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten.* Die im Patente Nr. 82784 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 8907; C. **95.** II. 1104) genannten, nur in Alkalien und Schwefelalkalien l. Farbstoffe werden nach dem Verf. des Patentes Nr. 88 392 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 893; C. **96.** II. 1140) in Farbstoffe umgewandelt, die in angesäuertem W. und SS. l. u. sowohl zum Bedrucken, als auch zum Färben von Baumwolle geeignet sind. (Patentbl. **18.** 289. DRP. 91720. 19/2. 95.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen und β-Naphtol.* Ein wasserlösl. Prod. aus Diazosafranin mit β-Naphtol erhält man, wenn man bei der Kuppelung sowohl überschüssiges Alkali, als auch überschüssige S. vermeidet und genau 1 Mol. salzsaures Diazosafraninchlorid auf 1 Mol. β-Naphtolnatrium einwirken läſst. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein u. ist nach einigen Stunden beendet. Man erhitzt zum Sd., fällt mit Kochsalz und filtriert heiſs ab. Der Farbstoff l. sich in W. leicht auf. (Patentbl. **18.** 289. DRP. 91721. 31/5. 95.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen.* Zur Darst. der in der Patentschrift 90357 (vgl. C. **97.** I. 839) gekennzeichneten neuen Klasse substantiver Azofarbstoffe dienen die Dianhydrotetrazokörper als Ausgangsprodd. Diese Gruppe von Tetrazokörpern gewinnt man vorteilhaft auf dem Wege der Kuppelung von Diazoverbb., und zwar der Paradiazoaldehyde mittels Diamid. Das Diamid kommt hierbei zweckmäſsig in Form seiner Salze zur Verwendung. Es empfiehlt sich nicht, diese leicht zersetzlichen Tetrazokörper zu isolieren; man verfährt vielmehr in der Weise, daſs man auf die schwach saure Diazolsg. Diamidsalze kurze Zeit einwirken läſst und die Fl. dann mit dem Azofarbstoffkomponenten in sodaalkal., event. schwach saurer Lsg. vereinigt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit denjenigen des Patentes Nr. 90357. (Patentbl. **18.** 289. DRP. 91817. 22/3. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-(1 : 8)-Oxynaphtylaminmonosulfosäure.* Durch Vereinigung von 1 Mol. der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. mit 2 Mol. Diazoverb. werden neue schwarze Disazofarbstoffe erhalten, welche den in den Patenten Nr. 71 199 und Nr. 81 241 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** Ref. 1029 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 702; C. **94.** I. 128 und **95.** II. 583) beschriebenen Farbstoffen isomer und gleichfalls durch groſses Färbevermögen ausgezeichnet sind, dagegen eine etwas rötere Nuance zeigen, als die genannten Prodd. Je nachdem man die S. mit 2 Mol. derselben oder verschiedenartiger Diazoverbb. kombiniert, entstehen einfache oder gemischte Disazofarbstoffe. Als besonders wertvoll haben sich die Kombinationen der α_1-α_4-Oxynaphtylaminomonosulfos. mit 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, p-Anisidin, p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicyls., Amidoindazol und α-Naphtylamin, sowie die Kombinationen der aus 1 Mol. der genannten S. u. 1 Mol. der erwähnten Diazoverbb. oder der Diazosulfanils. erhaltenen Monoazofarbstoffe mit einem weiteren Mol. einer anderen der genannten Diazoverbb. erwiesen. Ob man die Kombinationen — sowohl die erst-, wie die zweitmalige — in alkal., neutraler oder saurer Lsg. vornimmt, ist für das Endresultat im wesentlichen gleichgültig, da die schwarzen Disazofarbstoffe in allen Fällen entstehen. (Patentbl. **18.** 289. DRP. 91855. 24/7. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe.* Durch energische Einw. von Schwefelalkalien, zweckmäfsig von Polysulfiden, auf die Nitroanthrachinone oder Diamidoanthrachinone, bezw. die zu letzteren führenden, in Alkali blau l. Zwischenprodd. bis zum Eintritt der völligen Wasserlöslichkeit entstehen Verbb., welche mit W. blaugrüne, bezw. violettblaue Lsgg. geben, aus welchen die Farbstoffe durch SS. niedergeschlagen werden. Die gefällten Verbb. sind unl. in verd. SS., l. in Alkalien und Schwefelalkalien u. färben in alkal. oder Schwefelnatriumlsg. Baumwolle direkt schwarz an. (Patentbl. **18**. 275. DRP. 91 508. 18/6. 95.)

Lepetit Dollfus & Ganfser, Mailand, *Verfahren zur Umwandlung natürlicher Farb- und Gerbstoffe in neue Verbindungen mittels Alkalisulfiten.* Das Verf. besteht in der Einw. von Bisulfiten oder Sulfiten der Alkalien bei Temperaturen von 100 bis 150°, event. unter Druck, auf Farbstoff-, bezw. Gerbstoffhölzer, Gelbholz, Fisetholz, Quercitron, Quebracho, Hemlock, Fichte oder auf deren Extrakte. Die neugebildeten Verbb. sind mit Ausnahme des aus Quebracho entstehenden Prod. weniger l. als die Ausgangsmaterialien, zeigen aber ein bedeutend besseres Verhalten beim Färben, bezw. Gerben, indem sie kräftigere und reine Färbungen, bezw. helles und geschmeidiges Leder liefern. (Patentbl. **18**. 289. DRP. 91 603. 21/4. 96.)

Paul Fritsch, Marburg, *Verfahren zur Darstellung von Rhodaminsulfosäuren der m-Alkyloxyphtalsäuren.* Zu wertvollen sulfurierten Rhodaminen gelangt man, indem man Alkyloxyphtalsäuretetraalkylrhodamine aus den entsprechenden Alkyloxyphtalss. herstellt und diese der Sulfurierung unterwirft. Sie färben auf Wolle in saurem Bade in den Nüancen der Rhodamine, jedoch stärker, an. Zum Färben von tannierter Baumwolle sind sie wegen ihres Säurecharakters nicht mehr geeignet. (Patentbl. **18**. 289. DRP. 91 604. 10/6. 96.)

H. Wichelhaus, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen.* Das in Patentschrift Nr. 83 942 beschriebene Dinaphtochinonoxyd (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. S. 891; C. **95**. II. 1104) bildet gelbe bis gelbbraune Farbstoffe, die für Wolle u. Seide zu gebrauchen sind, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin behandelt. Es entsteht das Oxim, bezw. Hydrazon des Dinaphtochinonoxyds. (Patentbl. **18**. 289. DRP. 91 606. 20/8. 96.)

Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe.* In dem Verf. der Patentschrift 84 632 kann man mit Erfolg die dihydroxylierten Derivate der Benzolreihe durch die Dioxyderivate oder Chinone der Naphtalinreihe ersetzen. Die daraus resultierenden Farbstoffe zeigen dieselben Eigenschaften wie diejenigen der Patentschrift Nr. 84 632; sie färben die nicht gebeizte vegetabilische Faser in schwarzgrünen Tönen, welche, mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat fixiert, schwarz oder schwarzblau werden. (Patentbl. **18**. 289. DRP. 91 719. 23/3. 94. — Zus.-Pat. zu 84632. 21/10. 93.; vgl. C. **96**. I. 1088 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 198.)

Gärungsgewerbe. **John Henry Folkerts**, London, *Verfahren zur Herstellung von Hefe.* Es wird zunächst eine Maische in bekannter Weise mittels Zusatz von Schlempe peptonisiert, die Würze von den festen Bestandteilen auf irgend eine Weise getrennt u., wie dies bei der Lufthefebereitung üblich ist, zur Hefegewinnung weiter behandelt. Die festen Bestandteile, welche hierbei gewonnen werden, setzt man nun, event. unter Wasserzusatz, zur Gärung an, vereinigt diese M. mit der von Hefe befreiten vergorenen Würze, destilliert das Ganze nach beendeter Gärung ab und verwendet die so erzeugte Schlempe bei einer folgenden Maischung. (Patentbl. **18**. 271. DRP. 92005. 5/10. 95.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E., *Darstellung von Citronensäure durch Gärung.* Zur Herstellung von Citronens. nach Patent Nr. 72957 wird *Mucor piriformis*, ein Pilz, welcher sich auf faulendem Obst findet, als Citronensäurepilz verwendet. (Patentbl. **18**. 271. DRP. 91891. 30/6. 96. — Zus.-Pat. zu 72957; vgl. C. **93**. II. 457; B. **27**. R. 448.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Juni 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 3. 21. Juli.

Apparate.

O. Bleier, *Über gasanalytische Apparate (V.).* Vf. hat, um das Eindringen von Luft bei dem Anschlufs der Gaspipetten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1762; C. **96**. II. 446) an die Gasbürette (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2423; C. **95**. II. 1106. Fig. 93) unmöglich zu machen, den Quetschhahn *a* der letzteren durch einen Zweiweghahn ersetzt, dessen einfache Winkelbohrung die Verb. einer horizontal an den Hahnmantel angeschmolzenen Kapillare mit dem Inneren der Bürette und mit einem oberhalb derselben angebrachten Becheraufsatz ermöglicht. Vor und nach den Absorptionen führt man, mit Hilfe einer an dem Verbindungsschlauch angelegten Klemmschraube, die Absorptionsflüssigkeit bis in den Hahnschlüssel hinein. Bei Verwendung von Hg als Sperrflüssigkeit kann der Dreiweghahn *b* (l. c.) fortfallen und die Kapazität der Bürette auf 25 ccm beschränkt werden. — Bringt man den oben beschriebenen Zweiweghahn im HEMPEL'schen App. so an, dafs er den oberen Abschlufs der Mefskugel bildet, so kann man die Hg-Wanne fortlassen und die Mefskugel mit der Wasserwanne, in der sie sich befindet, und dem Barometerrohr zu einem festen System verbinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1210—11. 14/6. [Mai]. Wien.) STELZNER.

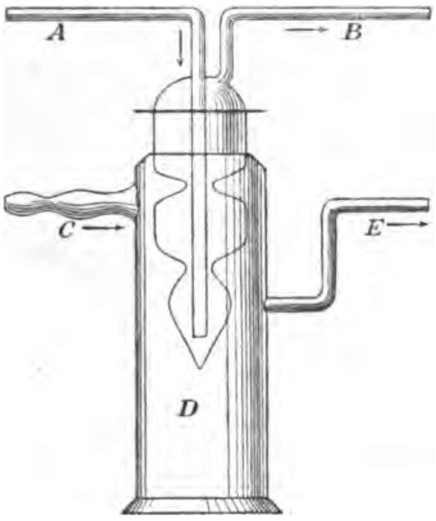


Fig. 21.

J. Klimont, *Neuer Kondensationsapparat.* Ist aus Fig. 21 in allen Einzelheiten verständlich; das Kühlwasser strömt von *A* nach *B*, die zu kondensierenden Dämpfe von *C* nach *E*. Nach Bedarf werden mehrere dieser App. zu einer Kolonne verbunden. (Z. angew. Ch. **1897**. 329. 1/6. Lab. d. Donauschifffahrtsgesellschaft. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Leo Vignon, *Apparat zur industriellen Untersuchung der Gase.* Bei dem in Fig. 22 abgebildeten App. trägt das Glasrohr *R*, welches mit dem Dreiweghahn r_1 versehen ist, je nach der Anzahl der zu untersuchenden Gase, mehrere Stutzen, welche die Hähne r_2, r_3 etc. und Marken *t* besitzen. Das mit einem Wassermantel umgebene Mefsgefäfs *M* steht mit der Druckflasche *F*, welche angesäuertes W. enthält, und das Quecksilbereudiometer *E* mit der mit Hg gefüllten Druckflasche *G* durch Schlauch in Verb. Die Absorptionsgefäfse *L*, *L'* etc. enthalten die betreffenden Ab-

sorptionsreagenzien. Ein App. mit zwei Absorptionsgefäfsen gestattet die Bestimmung von CO_2, CO, O, H, N u. KW-stoffen, vorausgesetzt, dafs diese Gase allein in dem Gemenge vorhanden sind. Vf. beschreibt noch die zur Analyse nötigen Operationen und Berechnungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1244—46. [31/5.*].) HESSE.

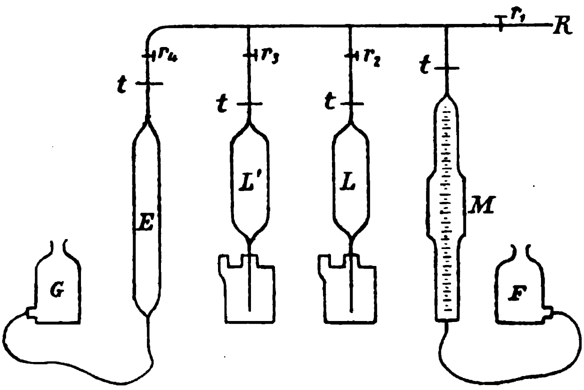


Fig. 22.

Wm. Cormack, *Apparat für Dampfdestillation.* (Fig. 23.) Den von MATTHEWS J. Chem. Soc. London **71**. 318; C. **97**. I. 1010) vorgeschlagenen App. macht der Vf. durch Vermeidung fester Verbb. sicherer und handlicher. Bei der Dampfdestillation von Fll., die schwerer sind als W., steigt der Dampf durch das Rohr *H* und *K* in

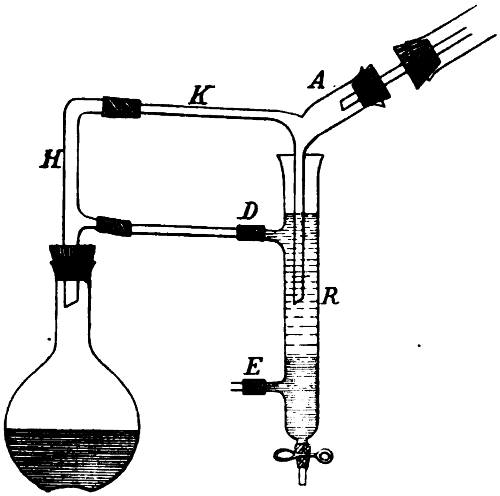


Fig. 23.

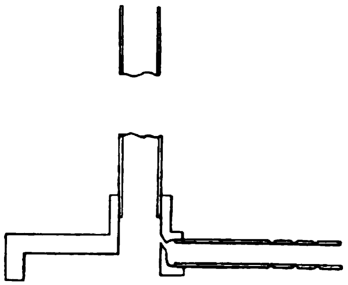


Fig. 24.

den Vorstofs *A*. Das kondensierte W. und die Fl. fallen in den Sammler *R*, aus dem das W. durch das Rohr *D* wieder nach dem Kochkolben zurückfliefst. Der Sammler kann bei Benutzung des Quetschhahnes gleichzeitig als Scheidetrichter verwendet werden. Ist die Fl. leichter als W., so wird der Ansatz *D* durch eine Kappe

verschlossen und *E* wird mit dem unteren seitlichen Ansatz von *H* verbunden, so dafs das W., welches sich am Boden von *R* sammelt, wieder zurückfliefsen kann. Die Verbindungsröhre zwischen *H* und *D* oder *E* mufs immer nach *R* abfallen. (Chem. News **75**. 279—80. 11/6. Dundee.) BODLÄNDER.

Hugh Marshall, *Eine verbesserte Form des Bunsenbrenners.* (Fig. 24.) Der Brenner besteht aus einer oben und unten offenen Röhre, die in einen Dreifufs eingeschraubt ist. Die Luft tritt zwischen den Füfsen des Dreifufses ein und braucht nicht reguliert zu werden. Das Gas tritt durch die seitliche enge Öffnung in den Brenner. Es wird durch diese Anordnung verhindert, dafs Wassertropfen, Borax etc. die Gaszuleitungsröhre verstopfen. Der Brenner ist von BAIRD und TATLOCK zu beziehen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 395. 31/5. Liverpool Section [7/4.*].) BODL.

Ernst Murmann, *Verbrennungsschiffchen mit Abteilungen.* Die Schiffchen mit je zehn Abteilungen werden in zwei Gröfsen angefertigt (Bezugsquelle: LENOIR & FORSTER, Wien VI, Waaggasse 5). Gröfse I: Länge 70 mm, Breite 10 mm, für gewöhnliche Verbrennungen; Gröfse II: Länge 100 mm, Breite 13 mm, für besonders voluminöse Körper. Beim Schm. der Körper mufs jeder Teil der Substanz in der betreffenden Abteilung verbleiben, ohne sich in den noch nicht geschm. Tl. wie in einen Docht hinein zu ziehen, und bei plötzlicher Zers., sogar bei lebhafter Verpuffung erstreckt sich diese nicht über mehr als eine Abteilung. Nur bei sehr leicht entzündlichen und brisanten Körpern sind noch Beimischungen träger Substanzen erforderlich. (Z. anal. Ch. **36**. 380—81. Juni. Wien). HEFELMANN.

F. Gantter, *Ein neuer Heifswassertrockenschrank für Temperaturen über 100°.* Das Dampfabgangsrohr der Wassertrockenschränke läfst sich (Fig. 25) unter Hg-Verschlufs derart bringen, dafs man die Öffnung mit einem beiderseits offenen, mit Hg gefüllten Barometerrohr verschliefst. Dadurch kann man das W. ohne Dampfentwicklung bis zum Drucke einer Atmosphäre erhitzen und durch Regulierung der Gasflamme jede, dem jeweiligen Drucke entsprechende Temperatur über 100° erreichen. Bei der Konstruktion des App. ist die Ausdehnung des Wassers beim Erwärmen berücksichtigt worden. Auf dem doppelwandigen Trockenschrank *A* befindet sich die mit Einfülltrichter u. Hahn *a* versehene Birne *B*, die durch das seitlich angebrachte Rohr *b* mit dem Hg-Barometer *C* verbunden ist, das zugleich als Sicherheitsventil dient. Bei *c* ist ein Hahn angebracht, durch den beim Füllen des Trockenschrankes mit W. die Luft entweichen kann; bei *d* sitzt ein Ablafshahn. Aufserdem sind Öffnungen für Thermometer und Ventilation vorhanden. — Man füllt bei offenem Hahn *c* durch den Trichter von *B* W., bis es bei *c* ausfliefst. Alsdann schliefst man *c*, erwärmt das W. bis zum Sd. und schliefst dann *a*. Durch Regulierung der Flamme kann man jetzt jede Temperatur zwischen 100 u. 110°, u. noch höher, erreichen. Zum Füllen dient destilliertes W. Jede Abteilung des Schrankes zeigt gleiche Temperatur. Der App., DGM. 72648, kann durch Vf. bezogen werden. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hygiene etc. **4**. 154—55. Juni. Heilbronn a. N. Lab. des Vf's.) HEFELMANN.

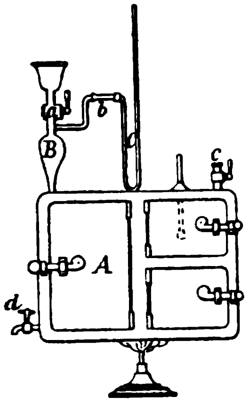


Fig. 25.

Emil Fischer, *Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren.* Zu diesem Zwecke hat der Vf. dem Apparate die in Fig. 26 bis 29 dargestellte Einrichtung gegeben, die er mit folgenden Worten beschreibt: In Fig. I ist *a* ein rechteckiges Kupfergefäfs 60 cm lang, 27 cm breit und 43 cm hoch, versehen mit einem Deckel *b*, welcher 2 Tuben zur Aufnahme eines Thermometers und eines Gasregulators trägt. Dasselbe wird zu ungefähr $^3/_4$ mit Öl oder einer anderen passenden Flüssigkeit gefüllt. Es steht auf einem starken eisernen, vierfüfsigen Gestell *c* und wird von unten geheizt. Bei der Gröfse des Apparates ist es leicht, die Temperatur tagelang auf 1—2° konstant zu halten. An dem Kupferbade sind aufsen beiderseitig 2 Lager *d* angebracht, auf welchen die Bewegungsvorrichtung ruht. Der Verschlufs an diesen Lagern ist, wie aus Fig. II ersichtlich, so eingerichtet, dafs die Bewegungsvorrichtung samt den darin befestigten Röhren jederzeit auch während des Erhitzens aus dem Bade herausgehoben werden kann. Die Bewegungsvorrichtung

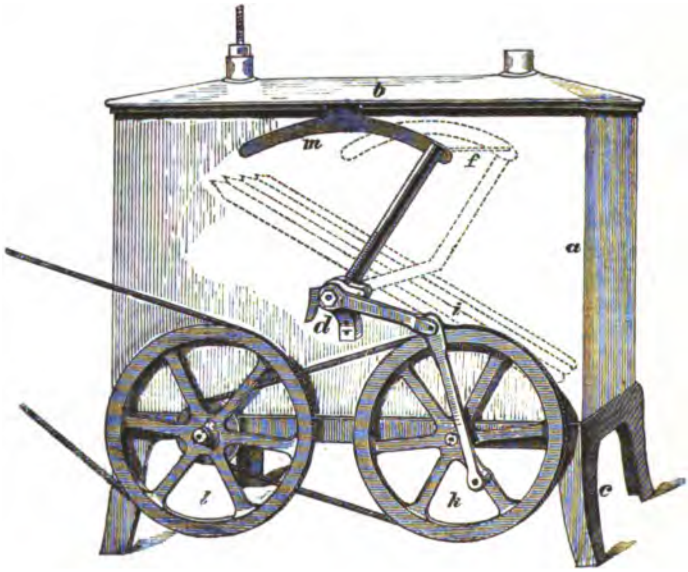


Fig. 26.

ist im Querschnitt in Fig. 28 so dargestellt, wie sie im Bade ruht. Sie besteht aus einem Bügel, welcher mit 2 Axen *e* auf den aufserhalb des Bades befindlichen Lagern ruht. Die Stange *f* dient zum festen Verbande des Bügels und zum bequemen Herausnehmen. In dem mittleren Teile des Bügels *g* sind 4 Klemmschrauben (Fig. 29) angebracht, in welche je eine Glasröhre, wie sie zum Erhitzen unter Druck dienen, eingelegt und zwischen drei kleinen Korkplatten durch Anziehen der Schrauben befestigt werden kann. *h* ist ein Gegengewicht, welches auf der den Rädern entgegengesetzten Seite des Bügels befestigt ist, um seine Lage während der Bewegung zu sichern. Der Bügel ist durch die knieförmige Transmission *i* mit den Rädern *k* u. *l* in Verb. gesetzt. Werden diese durch einen Motor gedreht, so wird der Bügel mit den darin befestigten Röhren in eine schaukelartige Bewegung gebracht. Um das zu ermöglichen, ist oben am kupfernen Bade ein bogenförmiger Einschnitt *m* beiderseitig angebracht, in welchem die oberen Kanten des Bügels hin und her gehen. Öffnet man, nachdem der Deckel des grofsen Bades entfernt ist, die Verschlüsse der beiden

Lager und ebenso die in der Mitte befindliche Verbindung der knieförmigen Transmission *i*, so läfst sich der Bügel samt den Röhren und dem dauernd befestigten Gegengewicht an der oberen Verbindungsstange aus dem Bade herausheben. Auf diese Weise kann man auch eine Veränderung des Röhreninhaltes jederzeit während der Operation erkennen. Als Motor genügt zum Betriebe des Apparates eine kleine Warmluftmaschine, zu deren Erhitzung eine halbe Bunsenflamme vollauf ausreicht. Hat man langsamer gehende Motoren zur Verfügung, so würde nur ein Rad zur Übertragung der Bewegung auf den Bügel nötig sein. Die Schaukelbewegung darf nicht zu rasch gehen – etwa 10—15 Schwingungen in der Minute —, und die Röhren sollen nicht mehr als $^3/_4$ gefüllt sein, um ein starkes Hin- und Herfliefsen des Inhaltes zu gestatten. Will man den Apparat für weniger als 4 Röhren einrichten,

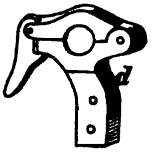


Fig. 27.

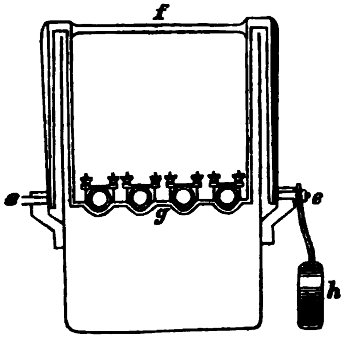


Fig. 28.

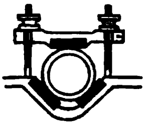


Fig. 29.

so können selbstverständlich Bügel und Bad schmäler sein; auch die Länge und Höhe läfst sich reduzieren, wenn man die Glasröhren verkürzt. Ist die Gefahr der Explosion ausgeschlossen oder sehr gering, so ist die hier gewählte Befestigung der Glasröhren am bequemsten. Im anderen Falle empfiehlt es sich, die Glasröhren in ein starkes Metallrohr einzulegen, welches durch Aufschrauben einer Kappe verschlossen wird. Dann ist es aber nötig, die Kapillare des Rohres durch einen aufgesetzten Kork zu schützen und seine Lage im Metallrohr durch Einfüllen von Baumwolle oder Asbest oder durch andere Vorrichtungen zu fixieren, damit bei der schaukelnden Bewegung keine Verletzung des Glases eintreten kann. Die Firma Max Kähler & Martini in Berlin wird den Apparat in den Handel bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1485—87. 28/6. [14/6.*].) Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Leonidas Bogajevsky, *Über Zustandsgleichungen für die Tension gesättigter Dämpfe.* Vf. zeigt, dafs sich die Gleichung von Roche:

$$p = a \cdot \alpha^{\frac{t}{m + nt}},$$

wenn wie folgt entwickelt:

$$\frac{dp}{dt} = a \cdot \alpha^{\frac{t}{m + nt}} \cdot \log. \alpha \cdot \frac{m}{(nt + m)^2}$$

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{K}{(t + c)^2}$$

mit der BERTRAND-ANTOINE'schen übereinstimmt (BERTRAND, Thermodynamique **1887**; ANTOINE, Ann. Chim. Phys. [6.] **22**. 281. [1891]; C. r. d. l'Acad. des sciences **1893**. 870):

$$\frac{p}{\left(\frac{dp}{dt}\right)} = M\theta^2; \quad \log. p = -\frac{1}{M\theta} + C; \quad \mathrm{Log}. p = A - \frac{B}{t + c},$$

woraus sich ergiebt, wie oben:

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{K}{(t + c)^2} \quad \text{oder}$$

$$p = e^{\frac{at - b}{t + c}},$$

was man auf noch anderem Wege aus der Gleichung ROCHE's erhalten kann, wo *a*, *b* und *c* Konstanten sind, bei deren geschickter Interpolierung beide Gleichungen mit Erfolg angewandt werden können. ANTOINE hat die seinige für 24 Verbb. verifiziert. — Da ROCHE's Gleichung lediglich eine Entw. des BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetzes ist, so drückt sie, wie auch die von ANTOINE-BERTRAND, die Abhängigkeit der gesättigten Dämpfe von diesem Gesetz aus. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. Phys. Teil. 87—95. Mitgeteilt April 1895.) PINKUS.

Carl Ullmann, *Über den Einfluſs der Zeit auf den Kathodenvorgang bei Elektrolyse von Kupfersulfatlösung.* Vf. untersuchte das Auftreten des pulverförmigen rotbraunen bis schwarzen Cu an der Kathode bei Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsgg. in seiner Abhängigkeit von der Dauer der Elektrolyse. Durch Anwendung horizontaler Elektroden und möglichster Ruhe der Fl. wurde Mischung der Flüssigkeitsschichten mit ihren störenden Erscheinungen thunlichst vermieden. Während der Versuchsdauer wurde die Stromdichte sorgfältig konstant erhalten. Da der Beginn des Auftretens des pulverförmigen Cu nicht scharf erkennbar, so wurde der Zeitpunkt als maſsgebend beobachtet, in welchem die nahezu plötzlich eintretende, der Schwarzfärbung der Kathode u. der Gasentwicklung kurz vorangehende Spannungssteigerung erfolgte. Als Resultat ergab sich: Für die nämliche Lsg. bei verschiedener Stromstärke ist das Prod. der Stromstärke und der Quadratwurzel aus der Zeit nahezu konstant. Nach FOERSTER u. SEIDEL (Z. anorg. Ch. **14**. 106; C. **97**. I. 684) soll die Abscheidung von schwarzem Cu stets eintreten, wenn die Verd. der $CuSO_4$-Lsg. auf $m = 0{,}01$ sinkt; jedoch auch für diese Verd. fand Vf. das Gesetz bestätigt: $i\sqrt{t} =$ konstant. (Z. f. Elektrochemie **3**. 516—21. 5/6.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Foerster, *Ein Beitrag zur Theorie des Bleisammlers.* Gegenüber der Ansicht von LIEBENOW (Z. f. Elektrochemie **2**. 420 u. 653; C. **96**. II. 409) tritt Vf. für die Entstehung des PbO_2 im Akkumulator nach LE BLANC's Theorie aus $\overset{++++}{Pb}$-Ionen ein. Die Annahme von vierwertigen Pb-Ionen hat nichts Willkürliches, wenn man die Existenz der Pb-Tetraalkylverbb., bleisauren Salze, des $PbCl_4$, PbF_4, $Pb(SO_4)_2$, Pb-Tetrahydrophosphat, -tetraacetat, -tetrapropionat in Betracht zieht. Das Entstehen vierwertiger Pb-Ionen an der Anode durch den elektrischen Strom beweist die Elektrolyse von gesättigter, mit etwas NH_4Cl versetzter $PbCl_2$-Lsg. in starker HCl bei 0° mit etwa 0,5 Amp./qdm während mehrerer Stunden zwischen Pt-Elektroden; es erfolgt *Bildung von Bleitetrachlorid* an der Anode, welches sich als $(NH_4)_2PbCl_6$ ausscheidet. In neutraler Lsg. entsteht bei 0° neben Cl ebenfalls $PbCl_4$, wird in-

dessen durch Hydrolyse unter Abscheidung von PbO_2 zers. Zur weiteren Stütze von LE BLANC's Theorie zieht Vf. die analogen Vorgänge herbei, welche bei Elektrolyse von Lsgg. des Cr, Fe, Va, Ti, Co, Cu, Mn eintreten. Bei Elektrolyse wss. Lsg. besteht die Stromarbeit an den Elektroden nicht nur in Überführung von Elementen aus dem Ionenzustand in den nicht ionisierten Zustand, bezw. Umkehrung dieses Vorganges, sondern, allgemeiner gesprochen, in einer Veränderung der Ionenladungen. Bei Elementen mit verschiedener Wertigkeit kann in Lsgg., je nach Dichte des Stromes an der Anode, auf positive Ionen von niederer Wertigkeit positive Ladung gehäuft werden bis zur Erreichung der höheren Wertigkeit, oder an der Kathode Ionen von höherer Wertigkeit bald teilweise, bald gänzlich die Ladung entzogen werden, wie bei Lsgg. von Cr, Fe. In fluorwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer Lsg. geht Va^{V} in Va^{IV}, dann in Va^{III} über; analog verhält sich TiO_2. Co^{II} geht bei niederer Temperatur an der Anode in Co^{III} über, Cu^{II} und Hg^{II} an der Kathode in Cu^{I} und Hg^{I}. Auch komplexe Ionen zeigen die gleiche Erscheinung, z. B. $\overline{Mn}\overline{O}_4$, das Ion von H_2MnO_4 wird unter Abgabe einer Ladungseinheit zu $Mn\overline{O}_4$, Ion von $HMnO_4$. Bisher wurden derartige Vorgänge nur als sekundäre, verursacht durch Freiwerden von O, bezw. H an den Elektroden erklärt. Für Entstehung von Kupro- und Merkurosalzen aus Kupri- und Merkurisalzen bei Elektrolyse ist jedoch die Auffassung als sekundärer Prozefs unzulässig, da Cu u. Hg elektronegativer als H sind. Dafs diese Bildung von Oxydulverbb. nicht sekundär durch Wiederauflösen von primär an der Kathode gefälltem Metall erfolgt, leitet Vf. auch aus folgendem Vers. ab: Wird angesäuerte $CuSO_4$-Lsg. durch Kochen mit Cu_2O mit Cu_2SO_4 gesättigt, so scheidet diese Lösung beim Erkalten *Kupfer in schönen Krystallen* ab. In gleicher Form scheidet Cu sich verstreut auf einer Pt-Kathode ab, wenn angesäuerte $CuSO_4$-Lsg. bei sehr niederer Stromdichte (nach Vf.'s Annahme entstehen hierbei nur Kuproionen, vergl. Ztschr. für Elektrochemie **3**. 479; C. **97**. I. 1145) elektrolysiert wird. Entständen die Kuproionen durch Auflösen des gefällten Cu, so hätte ein glatter Nd. auf der Kathode sich bilden müssen.

Die Abscheidung von Tl_2O_3 an der Anode u. Cu_2O an der Kathode aus Sulfat bei Abwesenheit von freier S. erklärt Vf. ebenfalls im Sinne LE BLANC's durch Umladung von $\overset{++}{Tl}$ zu $\overset{+++}{Tl}$, $\overset{++}{Cu}$ zu $\overset{+}{Cu}$ und hydrolytische Spaltung des nun an der bezüglichen Elektrode auftretenden und nur bei Säureüberschufs beständigen $Tl_2(SO_4)_3$, bezw. Cu_2SO_4. Entsprechend der Leichtigkeit, mit welcher freie S. die Entstehung von Superoxyden an der Anode verhindern, ordnen sich die hier in Frage kommenden Elemente in eine Reihe, in welcher Pb (es wird nur aus sehr stark salpetersaurer Lsg. nicht mehr als PbO_2 gefällt) die letzte Stelle einnimmt, während etwa Tl an erster Stelle und folgend Bi, Mn etc. zu setzen wären. Eine quantitative Verfolgung der besprochenen Erscheinungen hält Vf. für die nächste Aufgabe zur weiteren Klärung derselben und speziell der Theorie des Pb-Akkumulators. (Z. f. Elektrochemie **3**. 525—31. 5/6. Anorg. Lab. Techn. Hochschule Dresden.) SCHMITZ-D.

R. E. Liesegang, *Radiolyse*. Unter diesem Sammelnamen bespricht Vf. die im letzten Jahre ausgeführten Unterss. über die chemischen Wirkungen der verschiedenen Arten der elektrischen Entladungen, so DIXON und BAKER, Chemische Inaktivität der Röntgenstrahlen (London Chem. Soc. **1896**. 1308; C. **96**. II. 772; LOSANITSCH u. JOVITSCHITSCH, Über chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen Endladung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 135; C. **97**. I. 354); GOLDSTEIN, Färbung von NaCl, KBr, KJ etc. durch die Kathodenstrahlen (Wied. Ann. **1897**. III.; Phot. Arch. **1897**. 3)); hieraus die Angabe, dafs die Färbungen im zerstreuten Tageslicht in einer Minute ausbleichen; durch Erwärmen wird diese Lichtempfindlichkeit erhöht; GIESEL, Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkali-

metalle durch Kalium- und Natriumdampf (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 156; C. **97**. I. 454); MACINTYRE (Nature **1896**. 64); wird auf einem Bariumplatincyanürschirm ein Röntgenschatten entworfen und am folgenden Tag der Schirm ganz den Strahlen ausgesetzt, so erscheinen die zuvor beschatteten und die unbeschatteten Stellen verschieden hell. PRECHT, sowie THRELFALL und POLLOK fanden, daſs die Röntgenstrahlung auf die elektrische Leitfähigkeit der Selenzellen wie Licht wirkt (Phil. Mag. **1897**). Nach CROOKES wird Diamant in einer HITTORF'schen Röhre schnell matt und undurchsichtig, die Oberfläche bedeckt sich mit Graphit. HEMPTINNE, Chemische Wirkung der HERTZ'schen Wellen (Z. physik. Chem. **22**. 358; C. **97**. 1. 1113). (Phot. Arch. **1897**. 81.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Wald, *Die chemischen Proportionen. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. **22**. 253; C. **97**. I. 739.) Nach dem Referat über die erste Arbeit des Vf. könnte es scheinen, als ob die Thatsache, daſs Umsetzungen chemischer Verbb. nicht der n + 1-Regel folgen, von dem Vf. aus den bestimmten Proportionen abgeleitet worden sei. In Wirklichkeit zieht der Vf. aus der n + 1-Regel und aus der Thatsache, daſs bei chemischen Umsetzungen die Anzahl der Bestandteile nie a priori angegeben werden könne, den Schluſs, daſs die Zus. der chemischen Verbb. nicht ganz willkürlich sei, sondern daſs sie irgend einer Regel folgen müsse. Die vom Vf. gegebene Ableitung der Proportionen stützt sich auf die Erfahrungsthatsachen, daſs die Zusammensetzung aller möglichen chemischen Verbb. derselben Bestandteile nie eine kontinuierliche Reihe bilde, daſs die Zusammensetzung jedes chemischen Individuums konstant sei, daſs wir die Anzahl der Bestandteile einer chemischen Verb., sowie der Umsetzungsprodd. chemischer Individuen nie a priori angeben können, und daſs wir auch die Verteilung der Bestandteile in den Prodd. der Umsetzung nicht a priori bestimmen können. (Z. physik. Ch. **23**. 78—89. 11/6. Kladno in Böhmen). BODLÄNDER.

Gustav Buchböck, *Über die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Carbonylsulfids.* Carbonylsulfid wird in wss. Lsg. hydrolysiert nach der Gleichung:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Hydrolyse erfolgt mit meſsbarer Geschwindigkeit. Der dabei entstandene Schwefelwasserstoff wurde durch Jod und Thiosulfat gemessen. Zur Bestimmung des Carbonylsulfids diente dessen Zers. durch Alkalien:

$$COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O.$$

Die Lsg. wurde mit alkal. Zinksulfatlsg. versetzt; das sofort entstandene Schwefelzink gab auf Zusatz von S. Schwefelwasserstoff, der jodometrisch gemessen wurde. Die Zers. des Carbonylsulfids erfolgt nach der Gleichung der monomolekularen Rkk. Durch SS. wird die Zersetzungsgeschwindigkeit verringert, u. zwar um so stärker, je mehr von derselben S. zugesetzt war. Äquivalente Mengen verschiedener SS. vermindern die Reaktionsgeschwindigkeiten um so stärker, je stärker die SS. sind. Eine Proportionalität zwischen den Wasserstoffionen und der Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit besteht aber nicht. Auch Salze verringern die Geschwindigkeit der Zers. Innerhalb einer natürlichen Gruppe wächst der Geschwindigkeitskoeffizient mit dem Atomgewicht des Kations und nimmt mit dem des Anions ab. Zwischem dem katalytischen Einfluſs der SS. und der Salze besteht kein wesentlicher Unterschied. Vielleicht wird die aktive Masse des Carbonylsulfids durch die Gegenwart der Salze vermindert. Von organischen Beimengungen wurden nur Harnstoff und Glycerin geprüft, welche die Zersetzungsgeschwindigkeit etwas vermehrten. Der Einfluſs der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ist etwa von der gleichen Gröſsenordnung, wie der Temperatureinfluſs auf die Inversion. Die Änderung des Ge-

schwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur läßt sich nach der Formel von VAN'T HOFF berechnen. (Z. physik. Ch. **23.** 123—56. 11/6. Budapest.) BODLÄNDER.

Horace T. Brown und **Spencer Pickering**, *Über die Wärmeerscheinungen, welche die Änderung des Drehungsvermögens von frisch bereiteten Lösungen gewisser Kohlehydrate begleiten, nebst einigen Bemerkungen über die Ursache der Multirotation.* Bei der Umwandlung der optisch unbeständigen Form von Milchzucker, Lävulose u. Dextrose in den Lsgg. in die stabile Modifikation findet eine Wärmetönung statt. Diese erfolgt bei der allmählichen Änderung des Drehungsvermögens langsam. Man kann aber durch Zusatz von Alkali die Drehung momentan auf den normalen beständigen Wert bringen, und dabei findet auch momentan eine Aufnahme, resp. Abgabe von Wärme statt. Für ein g-Molekül beträgt die den Übergang in die stabile Form begleitende Wärmetönung bei der Dextrose + 106 cal., bei der *Lävulose* — 835 cal., bei dem *Michzucker* + 34 cal., bei der Maltose 0. Den Vff. ist von den Erklärungen für die Multirotation die von E. FISCHER gegebene die wahrscheinlichste, daß z. B. bei der Dextrose der in der Lsg. unbeständige Aldehyd $C_6H_{12}O_6$ in den Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergeht. Es bestehen aber zwischen beiden Stoffen nicht die Beziehungen wie zwischen Lakton und S., sondern wahrscheinlich solche, wie zwischen Acetaldehyd und Äthylidenglykol, wobei die Gruppe — CHO mit W. die Gruppe — $CH(OH)_2$ bildet. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 181. 129—30. [3/6.*].) BODLÄNDER.

Horace T. Brown u. **Spencer Pickering**, *Über die Thermochemie der Hydrolyse von Kohlehydraten. I. Die Hydrolyse von Stärke durch vegetabilische und tierische Diastase. II. Die Hydrolyse von Rohrzucker durch Invertase.* Die indirekte Bestimmung der Invertierungswärmen aus den Verbrennungswärmen der Ausgangs- u. Endprodd. kann wegen der großen Versuchsfehler keine zuverlässigen Resultate geben. Die Vff. haben deshalb direkt die Invertierungswärmen kalorimetrisch bestimmt. Als Ausgangsprod. diente für Stärke LINTNER's l. Stärke, da sich Stärkekleister wegen seiner Zähigkeit nicht gut im Kalorimeter verwenden ließ. Für Stärke wurden als hydrolytische Fermente benutzt Malzdiastase, Pankreasdiastase, Takadiastase und Speichel. Bei Malzdiastase war die Hydrolysierungswärme + 2,50 g für jedes Gramm Stärke. Die Wärmemenge ist dem gebundenen W. proportional u. davon unabhängig, wie komplex noch das Stärkemolekül ist. Die der Hydrolyse vorangehende Spaltung des Stärkemoleküls scheint von keiner Wärmetönung begleitet zu sein. Bei Pankreasdiastase ist die von einem Gramm Stärke bei der Hydrolyse entbundene Wärmemenge + 1,8. Noch kleiner ist die Wärmemenge, die bei der Einw. von Takadiastase frei wird. Es werden die Erklärungsmöglichkeiten für diese Differenzen diskutiert Rohrzucker entwickelt für je 1 g + 11,21 cal bei der Umwandlung durch Invertase in die optisch beständige Form des Invertzuckers, dagegen + 13,34 cal bei der Umwandlung in die unbeständige birotatorische Form.

Um die Ansicht zu prüfen, daß die Umwandlung der Zucker durch W. aus den labilen in die stabilen Modifikationen der Umwandlung von Aldehydgruppen in Aldehydrolgruppen analog sei, wurde untersucht, ob die Umwandlung des Acetaldehyds durch Alkali ebenso befördert werde, wie das Verschwinden der Birotation. Es ergab sich, daß dies der Fall sei. Auch mit Ammoniak verbinden sich sowohl die Zucker wie die Aldehyde. Beim Acetaldehyd liegt die Einw. des Ammoniaks aber nicht an dessen alkal. Rk., da die Einw. der Alkalien augenblicklich erfolgt, die des Ammoniaks aber erst nach 7—8 Minuten vollständig ist. PICKERING glaubt, daß die beschleunigende Einw. der Alkalien darauf beruht, daß die Zahl der freien Moleküle im flüssigen W. vermehrt werde infolge von sich kontinuierlich dissociierenden und neu bildenden Verbb. NH_4OH, $NaOH \cdot xH_2O$ etc.

In der Diskussion wandte KIPPING gegen die Zurückführung der Birotation auf

allmähliche Umwandlung von Aldehyden in Aldehydrole ein, daſs danach eine ziemlich geringfügige Änderung in der Seitenkette zu einem as. C-Atom eine sehr erhebliche Änderung der Drehung bewirken müſste, was unwahrscheinlich sei. Von Wichtigkeit für die Deutung der Birotationserscheinungen durch chemische Umwandlung seien die auf Anregung von E. Fischer durch Jacobi (Liebig's Ann. **272**. 170; C. **93**. I. 18) gemachten Vers., nach denen die Geschwindigkeit der Hydrazonbildung aus einem Zucker, der Birotation zeige, mit der seit der Auflösung des Zuckers verflossenen Zeit variiere. — Brown berichtet noch, daſs eine Änderung des D. der Lsgg. während des Übergangs aus der multirotatorischen in die stabile Form nicht beobachtet worden ist. Es liege kein Grund zur Annahme vor, daſs nicht auch kleine Änderungen in Seitenketten eine beträchtliche Änderung der Drehung bewirken könnten. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 181. [3/6.*] 130—32.) Bodländer.

F. Folkman, *Eine tonometrische Untersuchungsmethode für Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Zwei Lsgg., die sich in einem mit dem Dampfe des Lösungsmittels gesättigten Medium befinden, absorbieren caeteris paribus Quantitäten an Lösungsmittel, die der Dampfspannung desselben umgekehrt proportional sind. Bezeichnet v die absolute Absorptionsgeschwindigkeit, die Zahl in Grammen, die an Lösungsmittel von der Lsg. absorbiert wird; s die spezifische Absorptionsgeschwindigkeit $\frac{v}{p}$, wo p die Konzentration der Lösung; die molekulare Absorptionsgeschwindigkeit $k = MS$, wo M das Molekulargewicht des gel. Stoffes, so ist k proportional i (relative Molekülmenge?) und:

$$\frac{k}{i} = \frac{Ms}{i} = \text{Const.}$$

Angestellte Verss. ergaben eine durchaus befriedigende Übereinstimmung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 289. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

L. W. Pisarjevsky, *Thermochemische Untersuchungen einiger organischer Säuren.* Absicht Vf.'s ist, den Einfluſs verschiedener Substituenten auf das Säurehydroxyl zu untersuchen. Bis jetzt wurden festgestellt die Neutralisationswärmen mit KOH für folgende Säuren: *Crotonsäure* +13,397 cal., *β-Methylglycidsäure* +13,860 cal., *Chlorisobuttersäure* +14,138 cal. Vf. beabsichtigt, seine Unterss. auf pie Chlorisokrotons. und deren Homologe auszudehnen. (Journ. russ. phys.-chem. (Ges. **29**. 289. [3/4.] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

Joseph W. Richards, *Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten u. den latenten Schmelzwärmen der Metalle.* Der Vf. hatte früher (1893) darauf aufmerksam gemacht, daſs die Schmelzwärmen vieler Metalle in einfachem Verhältnis zu den Wärmemengen stehen, durch die das Metall vom absoluten Nullpunkt bis auf den F. erwärmt wird. Das Verhältnis ist für Na, K, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg und Pb $^1/_3$, für Al u. Sn $^1/_2$, für Ga u. Bi 1. Aluminium unterscheidet sich in manchen Beziehungen, namentlich auch darin, daſs es zweiatomige Moleküle in geschmolzenen Legierungen bildet, von anderen Metallen, Zinn und Wismut bilden auch in der von Pictet gefundenen Beziehung Ausnahmen. Nach Pictet ist T, der absolute F. eines Metalls, der linearen Ausdehnung a zwischen 0° und 100° und dem mittleren Abstand der Atome, resp. der Kubikwurzel aus dem Atomvolum V umgekehrt proportional, $T = \frac{4,5}{a \cdot \sqrt[3]{V}}$. Da nach dem Gesetz von Dulong und Petit die Atomwärme aller Metalle 6,4 ist, ist die Wärme, die nötig ist, um 1 Atom eines Metalls von —273° auf den F. zu erwärmen, 6,4 T. Ist die Schmelzwärme immer $^1/_3$ der zur Erwärmung

von —273° auf den F. nötigen Wärme, so ist die Atomschmelzwärme $L = 2{,}1\ T$; durch Kombinierung mit der Formel von PICTET erhält man

$$L = \frac{2{,}1 \times 4{,}5}{a \cdot \sqrt[3]{V}} = \frac{9{,}5}{a \cdot \sqrt[3]{V}}.$$

Man kann somit aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten u. dem Atomvolum die Schmelzwärmen berechnen. Man erhält:

	Atomschmelzwärme	Schmelzwärme für 1 kg berechnet	gefunden
Al	1900	70,4	100,0
Cu	3006	46,2	43,0
Zn	1561	24,6	22,6
Pd	3832	36,1	36,3
Ag	2541	23,5	24,7
Cd	1253	11,1	13,1
Sn	1712	13,7	14,5
Pt	5106	26,3	27,2
Au	3035	15,5	16,3
Hg	654	3,3	2,8
Pb	1284	6,2	5,4
Bi	2777	13,4	12,4.

Abgesehen vom Aluminium ist also die Übereinstimmung befriedigend. Für Elemente, deren Schmelzwärme noch nicht experimentell ermittelt ist, berechnet sich dieselbe wie folgt: Mg 58, Fe 69, Co 68, Ni 68, Se 13, Ru 46, Rb 52, In 8, Sb 16, Te 17, Os 35, Ir 28, Tl 5,8. (Journ. of the FRANKLIN Inst. **1897**. Mai; Chem. News **75**. 278—79. 11/6.) BODLÄNDER.

W. Louguinine und **Iv. Kablukow**, *Über die bei der Addition von Brom an einige ungesättigte Substanzen entwickelte Wärmemenge.* Die frühere Unters. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1197; C. **93**. II. 9) wurde unter Verwendung des gleichen Verfs. auf eine Reihe anderer Substanzen ausgedehnt. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1. Diallyl (56 114)	2 × 28 057	6. Allylacetat	2 × 28 133
2. Allylchlorid	2 × 26 821	7. Zimmtalkohol	2 × 22 321
3. Allylbromid	2 × 26 695	8. Crotonaldehyd	2 × 19 349
4. Allylalkohol	2 × 27 732	9. Mesityloxyd	2 × 20 238
5. Allyläther	2 × 27 017		

Aus diesen Daten ergeben sich folgende Schlüsse: 1. Die Additionswärmen von Brom an Allylalkohol und seine Derivate sind untereinander sehr ähnlich. Für Allylchlorid und -bromid sind sie fast gleich. — 2. Die Substitution von H im Allylalkohol durch Phenyl (vgl. Zimmtalkohol) vermindert die Additionswärme des Broms bedeutend. — 3. Aus den Verss. Nr. 8 u. 9 ergiebt sich, dafs die Ggw. von Keton- und Aldehydgruppen die Additionswärme von Brom bedeutend vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1303—6. [8/6.*].) HESSE.

S. Tanatar u. **L. Pisarjevsky**, *Thermochemische Verfolgung einiger Reaktionen in alkoholischen Lösungen.* Während nach ARRHENIUS die Gröfse der Neutralisations-

wärme in wss. Lsgg. von der Natur der S. und Base abhängig ist und lediglich die Bildungswärme des entstehenden W. ausdrückt:

$$H \mid Cl + K \mid OH = KCl + H_2O,$$

so sollten in alkoh. Lsgg., wo Ionisierung nicht stattfindet, die Gröfse der Neutralisationswärme sich von S. zu S. und von Base zu Base ändern. Deventer hat mit Reicher (Z. physik. Ch. [1890] 5. 177; Ztschr. physiol. Ch. [1891] 8. 536) Unterss. über Neutralisation der Essigs., HCl, HBr, HJ und Benzoës. mit Na-Alkoholat — und in Gemeinschaft mit Kohen (Z. physik. Ch. [1894] 14. 124 — über die Neutralisation dieser SS. mit Lsgg. von Na in Mischungen von W. und A. verschiedener Konzentration angestellt; erstere bestätigen obige Vermutung, letztere zeigen das Annähern der Neutralisationswärme bei wachsender Ionisation zu einer gewissen Konstante.

Vff. beabsichtigen, Rkk. verschiedener Art in alkoh. Lsgg. thermochemisch zu verfolgen. — Die Verss. wurden im Calorimeter von Berthelot ausgeführt. D^{15}. des A. 0,7988, Wärmekapazität (Dupré) 0,64. Wasserwert des Calorimeters u. Thermometers = 5,09.

I. Neutralisation von HCl mit NaOH in alkoh. Lsg. (300 ccm HCl und NaOH als $^1/_{10}$-Normallsg. in A.); in Lsg. blieb 24,9% des gebildeten NaCl. Beobachtete Neutralisationswärme 12,593 Cal. Die Lösungswärme des gleichzeitig gebildeten W. = 0,509. Die Lösungswärme von 0,2986 g NaCl in 500 ccm A. = 0,362 Calorien.

II. Neutralisationswärme von HCl mit NH_3 in alkoh. Lsg. (das gebildete NH_4Cl blieb gelöst. Nach direktem Vers. lösten sich 1,132 g NH_4Cl in 500 ccm ohne bemerkbare Temperaturänderung) = 17,584 Cal. — Die Bildungswärme des festen NH_4Cl ist nach Raabe (Ostwald II. S. 248) = 44,5 Cal., oder, berechnet nach Berthelot und Thomsen = 42,3 Cal. Die Lösungswärme der HCl in A. = 17,35 (Berthelot), wie in W.; die des NH_3, berechnet nach obigem = +7,1 Cal. Nimmt man für die Bildungswärme des festen NH_4Cl das mittlere zwischen Raabe's 44,5 Cal. und dem berechneten 42,3, so erhält man für die Lösungswärme des NH_3 in A. +8,2, d. h. fast ebensoviel, wie für die Lösungswärme in W., obgleich K. in beiden Fällen sehr verschieden ist.

III. Reaktionswärme für $Hg(NO_3)_2 + CaCl_2 = HgCl_2 + Ca(NO_3)_2$ in A. = +23,716 Cal. (500 ccm $^1/_{10}$-Normallsg. von $CaCl_2$ und 2,6 $Hg(NO_3)_2$. Darin sind enthalten: Lösungswärme des $Hg(NO_3)_2$ in A. u. B. des Doppelsalzes $HgCl_2 + CaCl_2$.

IIIb. Lösungswärme von $Hg(NO_3)_2$ in wss. Lsg. von $CaCl_2$ = +11,545.

IV. Lösungswärme von $Hg(NO_3)_2$ in A. 1. +4,895. — 2. 3,406 Cal. Die Verb. l. sich schwer und scheint sich zu zersetzen.

V. Lösungswärme von $Ca(NO_3)_2$ in A. +1,104 Cal. (2,05 g $Ca(NO_3)_2$ in 500 ccm A.). In W. beträgt sie +4,0 Cal. (Thomsen).

VI. Lösungswärme von $HgCl_2$ in $CaCl_2$ (in $^1/_{20}$ alkoh. Normallsg.; 3,22 g $HgCl_2$ in 500 ccm $CaCl_2$-Lsg.) +2,284 Cal.

VII. Lösungswärme von $HgCl_2$ in A. (2,7 g $HgCl_2$ in 500 ccm A.) = +0,502; in W. = −3,300 Cal. (Thomsen).

Die Reaktionswärme $Hg(NO_3)_2 + CaCl_2$ kann berechnet werden aus der Fällung von $Hg(NO_6)_2$ und $HgCl_2$ mit Ca(OH) oder besser mit NaOH.

VIII. Reaktionswärme $HgCl_2 + 2NaOH$ in A. = 0,0; in W. = +8,1 (Thomsen) oder 8,2 (Berthelot).

IX. Reaktionswärmme von $Hg(NO_3)_2 + 2NaOH$ in alkoh. Lsg. (6,4455 g $Hg(NO_3)_2$ in $^1/_{10}$ alkoh. Normallsg. des NaOH) = +19,864; in wss. Lsg. = +21,0 (Thomsen).

Da in beiden letzten Verss. NaCl und $NaNO_3$ entsteht u. ausfällt, was für den Vergleich der Ergebnisse störend ist, so wurde die Bildungswärme von $HgCl_2$ aus HgO + 2 HCl in alkoh. Lsg. bestimmt.

X. Lösungswärme von HgO in HCl ($^1/_{10}$ alkoh. Normallsg.) = +21,739 Cal.; in wss. Lsg. = +18,9 Cal. (THOMSEN).

XI. Lösungswärme von $HgCl_2$ (3,38 g) in HCl ($^1/_{10}$ alkoh. Normallösung, 500 ccm) = —0,320 Cal.; in wss. Lsg. = +3,3 Cal.

XII. Lösungswärme von $Ca(OH)_2$ (0,927 g) in alkoh. HCl ($^1/_{10}$-Normallsg.) = +28,572; in wss. Lsg. = 28,300 Cal.

XIII. Lösungswärme von $CaCl_2$ (1,3745 g) in alkoh. HCl ($^1/_{10}$-Normallsg.) = +16,273.

XIV. Lösungswärme von $CaCl_2$ (1,38 g) in A. (500 ccm) 17,658 (Vff.), 17,555 (PICKERING). In W. = +17,4 Cal. $CaCl_2$ befindet sich demnach in wss. sowohl, als alkoh. Lsg. thermisch in gleichem Zustande, während seine K. für wss. u. alkoh. Lsgg. gleicher Konzentration verschieden ist. (FITZPATRICK, Philos. Mag. [5.] **24**. 377.) (Journ. d. russ. chem. Ges. **29**. 185—94. [1/2.] Univ.-Lab. Odessa.) PINKUS.

Anorganische Chemie.

Edward Beanes, *Notiz über Ozonapparate.* Im Anschluſs an die Arbeit von ANDREOLI (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 89; C. **97**. I. 777) hebt der Vf. hervor, daſs Spitzen auf den Elektroden unvorteilhaft sind, weil durch sie Funkenentladung hervorgerufen wird, durch die Ozon zerstört wird. Ist die Spannung nicht sehr hoch, so wird zwar die Funkenentladung vermieden, aber die Ausbeute an Ozon vermindert. Staub ist aus demselben Grunde auf den Elektroden und in der zu ozonisierenden Luft zu vermeiden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 394. 31/5. London Section [3/5.*].) BODLÄNDER.

Hugh Marshall, *Die Darstellung und technische Verwendung von Persulfaten.* Der Vf. berichtet über die Entdeckung der Überschwefels. durch BERTHELOT, sowie über seine eigene Methode (J. Chem. Soc. London **59**. 771; C. **91**. II. 840) der Darst. von Persulfaten durch Elektrolyse, ferner über die Unterss. von RICHARZ, ELBS und SCHÖNHERR und LOEWENHERZ über denselben Gegenstand. Die Oxydationswirkung der Persulfate ist zuweilen der der Halogene ähnlich. So werden Metalle in neutraler Lsg. durch Persulfate gel., wobei Sulfate entstehen; dies gilt für Zn, Al, Cd, Mg, Co, Cu und andere Metalle. Silber l. sich zunächst unter B. von Sulfat, das dann mit überschüssigem Persulfat Silbersuperoxyd, AgO, bildet. Eisen wird gelöst, wobei sich der darin enthaltene Kohlenstoff abscheidet; der Vf. ist im Begriff, die Anwendbarkeit dieser Rk. zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Eisen zu prüfen. Gold u. Platin werden nicht angegriffen. In Lsgg. von Mangan-, Silber u. Kobaltsalzen bewirkt Persulfat einen Nd. der Superoxyde. Thiosulfat wird unter B. von Tetrathionat zersetzt. Reines Ammoniumtetrathionat erhält man aus Bariumthiosulfat und Ammoniumpersulfat. Die Formel des Persulfats ist $M_2S_2O_8$, nicht MSO_4. Technische Verwendungen der Persulfate sind dem Vf. nicht mit Sicherheit bekannt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 396—99. 31/5. Liverpool Section [7/4.].) BODLÄNDER.

Armand Gautier und **H. Hélier**, *Einwirkung des Lichtes auf Mischungen von Chlor und Wasserstoff.* Zur Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen (Seite 12) haben die Verfasser nun künstliche Lichtquellen und auch Sonnenlicht auf die Gemische von Cl und H einwirken lassen. Es wurden genügend groſse Kolben benutzt, um auch die kleinsten Mengen der entstandenen HCl messen zu können. Die Gemenge von Cl und H wurden bald in feuchtem, bald in trockenem

Zustand in Glaskolben von mehr als 1 l Inhalt eingefüllt. Dieselben trugen eine Kapillare, welche in Hg tauchte. Mittels einer Seitenröhre konnten die Gase nach dem Evakuieren eingeleitet werden. Wenn der Kolben gefüllt war, wurde die Röhre aus dem Hg herausgenommen und die Kapillare mit Harz verschlossen. Dann wurde das Gemenge belichtet. Nach der Belichtung wurde die Kapillare mit einer mit W. gefüllten, mit Glashahn versehenen, langen Röhre, welche in Hg tauchte, verbunden und die ausgezogene Spitze abgebrochen. Wurde dann die Oberfläche des Kolbens durch einige Tropfen Ä. abgekühlt, so drang das W. von bekanntem Volum in den Kolben ein, absorbierte die entstandene Menge HCl u. ein wenig Cl, u. das in der Röhre aufsteigende Hg zeigte den Druck des rückständigen Gases an. Hieraus konnte unter Berücksichtigung der Tension des eingedrungenen Wasserdampfes leicht die Volumverminderung, welche der Absorption der entstandenen HCl entsprach, berechnet werden. Das rückständige Cl wurde durch KOH absorbiert und der dann entstehende, wesentlich aus H und wenig Luft bestehende Rückstand analysiert.

Vff. beschreiben dann ihre einzelnen Verss. und ziehen aus den erhaltenen Resultaten folgende Schlüsse: Weifses Licht wirkt auf die Verbb. von Cl und H und wahrscheinlich auf alle anderen Verbb. von Gasen ganz anders ein, als die Wärme. Vorausgesetzt, dafs die Temperatur durch die Rk. selbst nicht erhöht wird, bewirkt die Wärme Verbb. der Gase, deren Grenze schnell, häufig in weniger als einer halben Minute erreicht ist. Licht erniedrigt bei seiner Einw. beträchtlich den Reaktionspunkt, aber bei relativ starken Belichtungen selbst bei Sonnenlicht erreicht die Verb., wenn sie nicht eine explosive ist, erst nach mehreren Minuten, wenn die Belichtung schwächer ist, manchmal nach mehreren Stunden das Maximum der Aktivität. — Die in einem Gemisch von Cl und H durch das Licht hervorgerufene Rk. wird durch die Ggw. der entstandenen HCl nicht begrenzt. Die Verb. nähert sich langsam der totalen Verb. und wird schliefslich vollständig. — In dem Mafse, wie die HCl entsteht, vermindert sich die Schnelligkeit der Rk., aber ohne dafs eine Grenze eintritt. — Die Ggw. von überschüssigem Cl oder H (besonders die des ersteren) beschleunigt sonderbarerweise die Rk. — Das Licht erzeugt die gegenseitige Affinität der beiden Gase, denn trockenes Cl und H gehen im Dunkeln selbst nach 15 Minuten keine Verb. ein. — Die Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit erhöht sonderbarerweise die durch künstliches Licht oder Sonnenlicht hervorgerufene Rk.

Berthelot, *Bemerkungen über die Begrenzung chemischer Reaktionen bei Gelegenheit der Mitteilung von Gautier.* Veranlafst durch die vorstehenden Unterss. bespricht Vf. die von GAUTIER früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 566. C. **96**. I. 948) studierten Verbb. von H mit O. Vf. ist der Meinung, dafs die Vereinigung dieser beiden Elemente nicht eine einfache Erscheinung sei, sondern dafs der Einflufs der Gefäfswandungen und die Einw. der Substanz der Gefäfswandungen auf die Verbb. der Gase berücksichtigt werden müssen. Auch mufs in gewissem Sinne die auf den Gefäfsoberflächen kondensierte Gasschicht mit in Berechnung gezogen werden. Vf. führt diese Punkte in eingehender Weise aus.

Gautier antwortet, dafs der Hauptpunkt seiner Unterss., die Begrenzung der Verb., von BERTHELOT nicht bestritten würde. Was die Einw. der Gefäfswandungen anbetrifft, so ist Vf. der Ansicht, dafs bei den vorliegenden Fällen der Einflufs der Wandungen die Rkk. nicht begrenzt, sondern nur die Wärme und Schnelligkeit der Verb. regelt. Auch wurde bei den Unterss. dieser Einw. soviel als möglich Rechnung getragen, indem verschiedene Porzellan- und Glassorten, Krystall, Gläser, welche mit sd. HCl gewaschen waren, Glas, welches mit gasförmiger HCl auf 400° erhitzt worden war, versilbertes Glas und selbst geschmolzener Quarz verwendet wurden. In allen Fällen gelangte man zu Grenzerscheinnungen, ohne dafs eine Dissociation des W. angenommen werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1267—78. [8/6*.].) HESSE.

W. Hentschel, *Über Chlorstickstoff.* Der in Substanz so explosive *Chlorstickstoff* verliert, selbst in ziemlich konz. Lsgg., so viel von seinen gefährlichen Eigenschaften, dafs Vf. ihn eingehend auf sein Verhalten gegen verschiedene organische Verbb. zu prüfen gedenkt. Die Auflösungen des Chlorstickstoffs in W., Bzl., CS_2, $CHCl_3$ Ä. oder CCl_4 sind lichtbrechende, schwefelgelbe Fll., die sich im Dunklen, zum Teil auch im zerstreuten Tageslicht sehr lange aufbewahren lassen; die allmählich eintretende Zers. — am schnellsten bei der ätherischen Lsg. — wird nur im direkten Sonnenlicht eine lebhafte. Beim Zerfall der Benzollsg. entsteht *Hexachlorbenzol* $C_6H_6Cl_6$; die CS_2-Lsg. liefert viel SCl_2, die $CHCl_3$-Lsg. Cl, HCl, NH_4Cl und *Perchloräthan* $Cl_3C\cdot CCl_3$, jedoch kein CCl_4; aus der ätherischen Lsg. scheidet sich viel NH_4Cl ab, und in der CCl_4-Lsg. tritt Zerfall in N und Cl ein. — Aus NH_4Cl und unterchloriger S. scheint — wie Vf. noch ausführlicher mitzuteilen gedenkt — Fünffachchlorstickstoff zu entstehen, während Gattermann aus NH_4Cl und freiem Cl Dreifachchlorstickstoff erhielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1434—37. 28/6. [4/6.], Privatlaboratorium des Vf. Seiffersdorf.) Stelzner.

A. Besson, *Beitrag zur Geschichte der Phosphorjodide. Das Phosphortrijodid,* PJ_3, wird durch Einw. von trockenem HJ auf PCl_3, welches in CCl_4 gel. ist, dargestellt, dunkelrote Krystalle, F. 61°, sublimieren unter 15 mm Druck bei 100—120°. Setzt man zur Lsg. der Verb. in CS_2 in der Kälte Hg, so findet erst B. von P_2J_4 und dann bei Überschlufs von Hg Ausscheiden von Mercurojodid und Phosphorquecksilberjodid statt. Mittels dieser Eigenschaft können die Phosphorjodide vollkommen zers. und von anderen in derselben Lsg. befindlichen Verbb. getrennt werden. — Das *Phosphordijodid,* P_2J_4, F. 110°, giebt unter 15 mm Druck bei 100—120° ein Sublimat von PJ_3. Als Rückstand verbleibt amorpher Phosphor. Bei der Einw. von Hg_2Cl_2 auf P_2J_4 entsteht nach der Gleichung:

$$3P_2J_4 + 6Hg_2Cl_2 = 4PCl_3 + 6Hg_2J_2 + 2P,$$

aufser Phosphorchlorid auch amorpher Phosphor, nicht weifser Phosphor, wie Gautier bei der von ihm studierten Einw. von AgCl auf P_2J_4 fand. — Vf. teilt noch einige Verss. über die von Corenwinder und Brodie bei der Einw. von J beobachtete Umwandlung von weifsen P in roten mit. Vf. nimmt an, dafs hierbei sich die unbeständige Verb. P_3J_4 bildet, welche bei der Einw. des Lichtes etc. nach der Gleichung: $P_3J_4 = P_2J_4 + P$ (rot) zers. wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1346—49. [14/6.*]. Caën. Univ.-Labor.) Hesse.

A. Bogorodsky, *Über die Hydrate des Jodlithiums.* Das *Hydrat,* LiJ + $3H_2O$, ist bereits von A. N. Firsoff (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 467; **93**. II. 1080) untersucht worden. Nach Bodisko (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 500) enthält das käufliche LiJ (Trommstorff) 25—26 % Wasser, entsprechend LiJ + $2{,}5H_2O$. — Dem LiJ + $3H_2O$, F. gegen 75°, kann sein W. mittels gasförmiger HJ zwischen 50—80° nicht entzogen werden. Sein Flüssigwerden oberhalb 75° bedeutet demnach nicht einen Zerfall in LiJ + $2H_2O$ und H_2O, sondern das Schm. des *Trihydrats* als einer individuellen Verb. — Erst bei 120° fängt dasselbe an, W. zu verlieren. Das *Jodlithiumdihydrat,* LiJ + $2H_2O$, entsteht aus dem Trihydrat beim Erhitzen auf 240—250° und scheidet sich bei langsamem Abkühlen in Blättchen ab, die auf Thon getrocknet werden (konz. Lsgg. von LiJ l. Papier auf). Bei 78° werden die Krystalle weich, sintern bei 82° und sind erst bei 86—88° vollkommen geschm. Sie drehen die Polarisationsebene ziemlich stark. — Das *Monohydrat* des *Jodlithiums,* LiJ + H_2O, wird durch Erhitzen des LiJ + $3H_2O$ auf 300° erhalten. Beim Erkalten scheiden sich gegen 240° netzförmige Aggregate aus. Im Laufe des Arbeitens mufs die Temperatur über 80° erhalten werden — da sonst LiJ + $2H_2O$ entsteht — und unter 100°, da über 100° Zers. der Mutterlauge ein-

tritt. — F. unter 200°. — Über 300° verliert das Monohydrat weiteres W. Es scheiden sich feine Kryställchen ab, die **wasserfreies** LiJ darzustellen scheinen; es konnte jedoch letzteres nicht isoliert werden. Glas wird bei dieser Temperatur stark angegriffen.

Vorliegende Arbeit schliefst die Unterss. Vf.'s über die Hydrate der Lithiumhaloidsalze ab (vgl. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 209):

	$3H_2O$ F. Grade	$2H_2O$ F. Grade	H_2O F. Grade
LiCl	—15	21,5	98
LiBr	45	44	159
LiJ	75	80	300

(Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 179—85. Univ.-Lab. Kasan) Pinkus.

Godfrey L. Cabot, *Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- u. Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen.* In Lsgg. von NaCl oder KCl nimmt bei zunehmendem Salzgehalt die Löslichkeit von Ätzkalk zu, bis die Lsg. ein Fünftel der zur Sättigung nötigen Menge enthält, und nimmt dann ab, bis sie in der gesättigten Salzlsg. kleiner ist, als im reinen W. Bei allen Temperaturen und Konzentrationen l. Chlornatriumlsg. mehr Kalk, als die entsprechenden Chlorkaliumlsgg. Die gröfste Löslichkeit hat Ätzkalk bei niedriger Temperatur u. 60—120 g im Liter, die kleinste beim Sättigungspunkt bei 100°. Die Löslichkeit nimmt in allen Lsgg. bei steigender Temperatur ab u. ist bei jeder Temperatur in der gesättigten Salzlsg. am kleinsten. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 417—19. 31/5. New-York Section [23/4.*].)
Bodländer.

Wyrouboff und **A. Verneuil**, *Über das Atomgewicht des Cers.* Die bis jetzt unternommenen Bestimmungen des Atomgewichtes des Ce zeigen Differenzen auf, welche die Versuchsfehler bedeutend überschreiten. Mit dem nach der früher angegebenen Methode gereinigten Ceriumoxyd wurden von den Verfassern gute Resultate erhalten. Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Ce ist von allen Salzen nur das Sulfat verwendbar. Doch ist die Abscheidung der H_2SO_4 schwierig. Dieselbe gelingt, wenn man zur Lsg. überschüssiges H_2O_2 und NaOH bis zur alkal. Rk. setzt. Beim Kochen wird das braune Peroxyd schnell in Cerocerihydroxyd verwandelt, welches unter diesen Bedingungen keine Spur H_2SO_4 niederschlägt. Aber auch hierdurch sind nicht alle Schwierigkeiten gehoben, da die Bestimmung der H_2SO_4 ungenau ist. Es kann also nur die Calcinierung des Sulfats benutzt werden. Zahlreiche Verss. haben nun ergeben, dafs das Sulfathydrat, resp. die Bestimmung des Wassergehaltes desselben zur Ermittelung des Atomgewichtes benutzt werden kann. Zur vollständigen Befreiung des Hydrates von der H_2SO_4 wird das Hydrat zwei- oder dreimal mit A. gefällt, oder man entwässert es mehrmals bei 450°. Wenn die Lsg. keine freie H_2SO_4 mehr enthält, erhält man nur das Hydrat $3(CeSO_4)_2 + 8\,H_2O$, selbst wenn man bei 85° verdampft. Das Hydrat ist sehr beständig und kann daher zu genauen Analysen Verwendung finden.

Ist das Salz entwässert, so kann es bis gegen 500° erhitzt werden, ohne eine Spur H_2SO_4 zu verlieren, das W. ist dann sicher völlig entfernt. Nach dem Entwässern wird der Tiegel bis auf 1500° erhitzt, da erst bei dieser Temperatur ein völlig schwefelsäurefreies Oxyd erhalten wird. Unter diesen Bedingungen ergiebt die Berechnung des Atomgewichtes aus der Menge des verjagten W. und aus der Menge des erhaltenen Oxydes Ce_3O_4 genaue und identische Resultate. Das aus der Menge des Oxydes berechnete Atomgewicht ist indessen stets ein wenig höher, als das aus

dem Wasserverlust berechnete. Die letzten Spuren der S. lassen sich sehr schwer entfernen. — Vff. geben die Mittelwerte der Resultate von drei Reihen von 10 Analysen an, welche mit drei verschiedenen Prodd. unternommen waren: 1. Mit Ce aus Monazit, gereinigt nach der in der vorigen Arbeit angegebenen Methode. 2. Mit Ce aus Monazit, welches bei einem industriellen Verf. gewonnen war, bei welchem es gleichzeitig mit der Thorerde in Ammoniumcarbonat gel. worden war. 3. Mit Ce aus Cerit. — Das Mittel der drei Reihen war: 92,7 (kalkuliert aus dem Wasserverlust), 92,83 (berechnet aus dem Oxyd des Hydrates) und 92,87 (berechnet aus Ce_2O_4 des wasserfreien Salzes. Es ergiebt sich also, dafs das Ce, wenn man mit reinen Prodd. und nach genauen Verff. arbeitet, welches auch sein Ursprung sei, stets ein Atomgewicht von nahezu 92,7 ergiebt. In Anbetracht des indirekten Charakters der Methode kann diese Zahl nur mit einer Annäherung von 0,2—0,3% genau sein, sie ist der wahren Zahl aber viel näher, als irgend einer der bis jetzt angegebenen Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1300—3. [8/6.*].) Hesse.

Organische Chemie.

A. Villiers, *Über ein Oxydations- und Chlorierungsverfahren.* Wenn ein oxydierbarer Körper in einem Mittel sich befindet, welches O abgeben kann, aber unter solchen Bedingungen, dafs die Oxydation nicht oder nur sehr langsam erfolgt, so bewirkt der Zusatz einer geringen Menge eines Mangansalzes in vielen Fällen eine Beschleunigung der Rk. Erhitzt man z. B. gleiche Vol. einer gesättigten Oxalsäurelsg., 25%iger HCl und 25%iger HNO_3 so entsteht auch nach längerer Zeit keine Gasentwickelung. Setzt man aber zu der sd. Lsg. einige Tropfen einer Mangansulfatlsg. so entsteht sofort eine lebhafte Rk., und auch nach dem Aufhören des Erhitzens bildet sich eine regelmäfsige Entw. von CO_2 und N. Sind die SS. sehr verd., so sind die sich entwickelnden Gase fast rein. Erhitzt man dann wieder von neuem, so kann man die gesamte Oxals. zerstören, ohne dafs ein Mn-Salz zugefügt wird, es genügt, von Zeit zu Zeit etwas HNO_3, zuzusetzen. Diese Einw. der Mangansalze kann durch die B. leicht zers. Salze erklärt werden. Da man mit einer geringen Menge Mangansalz eine fast unbegrenzte Wirkung erzielen kann, so ist die Einw. der Mangansalze mit einer Fermentwirkung vergleichbar. Von diesem Gesichtspunkt aus bietet die von Bertrand kürzlich entdeckte gleichzeitige Ggw. von Mangansalzen und oxydierenden Fermenten ein grofses Interesse.

Ebenso wie die Oxals. können andere Verbb. der Fettreihe in gleicher Weise oxydiert werden, z. B. die Zuckerarten. Mit den aromatischen Verbb. scheinen im allgemeinen nicht Oxydations-, sondern gechlorte Substitutionsprodd. zu entstehen. Setzt man zu einem auf Bzl. und Toluol nicht einwirkenden Gemisch von HCl, HNO_3 und H_2O ein Mangansalz, so beginnt bald eine Einw. Nach einigen Tagen kann man in den Reaktionsprodd. eine grofse Menge von Chlorverbb. nachweisen. — Verf. nimmt an, dafs man mit diesem Verf. gewisse, isomere Substitutionsprodd. wird darstellen können, und dafs das Verf. ausgebreitete Anwendung in den Laboratorien und in der Industrie finden wird. — Die bei der Rk. beobachteten Erscheinungen verlaufen ähnlich wie die durch chemische Fermente bewirkten Gärungen, so dafs man unter den chemischen Fermenten eine besondere Klasse, die *Mineralfermente*, unterscheiden kann. (C. r. d. l'Acad des sciences **124**. 1349—51. [14/6.*].) Hesse.

Gab. Bertrand, *Über die oxydierende Wirkung der Manganosalze und über die chemische Konstitution der Oxydasen.* Zur Forts. seiner Unterss. über die Mitwirkung der Mangansalze bei den Oxydationen durch die Lakkase (S. 47) hat Vf. unters., ob die Manganosalze nicht selbst eine oxydierende Wirkung ausüben können. In einem Kolben von

250 ccm Inhalt wurde in der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 266; C. **95**. I. 606) beschriebenen Weise ein Gemisch von 1 g Hydrochinon, 100 ccm H_2O und 100 mg Mangan (in Form eines Salzes) gegeben, das Gemisch beständig gerührt und nach einiger Zeit die im Kolben enthaltenen Gase analysiert. Es ergab sich, daſs alle Manganosalze auf Hydrochinon durch Übertragung von freiem O oxydierend wirken. Sie verhalten sich in gleicher Weise dem Pyrogallol, p-Amidophenol und anderen Verbb. gegenüber. Die Lsg. nimmt je nach der Anwendung einer anderen Verb. eine verschiedene Färbung an, die Intensität der Farbe wechselt auch mit der S. des angewandten Mn-Salzes. Manchmal entsteht ein kryst. Nd. (Chinhydron, Purpurogallin etc.). Stets ist aber die Erscheinung im allgemeinen die gleiche: Das Mn-Salz wirkt durch seine Ggw., der freie O wirkt auf die organische Substanz. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsresultate mit Hydrochinon angegeben. Nach 24 Stdn. war das Volum des absorbierten Sauerstoffs:

Mit Mangannitrat	1,5 ccm	mit Manganacetat	15,7 ccm
„ Mangansulfat	1,6 „	„ Mangansalicylat	16,3 „
„ Manganchlorür	1,8 „	„ Manganlaktat	17,6 „
„ Manganformiat	7,4 „	„ Mangangluconat	21,6 „
„ Manganbenzoat	15,3 „	„ Mangansuccinat	22,1 „

Nimmt man an, daſs die Mangansalze in wss. Lsg. partiell hydrolysiert, d. h. durch Addition von H_2O in ein Gemenge von freier S. und Manganoxydul verwandelt sind:

$$R''M + H_2O = R''H_2 + MnO,$$

so kann man die Rolle der Manganosalze bei obigen Verss. erklären. Das Manganoxydul oxydiert sich an der Luft (vgl. Weldon's Verf.), es bildet sich Mangandioxyd und aktiver Sauerstoff:

$$MnO + O_2 = MnO_2 + O,$$

welcher stark oxydierend wirkt. (Es ergiebt sich durch den Vers., daſs eine Hydrochinonlsg., welche Manganoxydul suspendiert enthält, gleichzeitig Mangandioxyd und Chinon liefert.) Obige Rk. findet im Anfang statt. Die entstehende freie S. bildet dann mit dem MnO_2 nach der Gleichung:

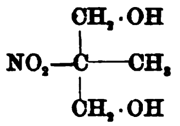
$$R''H_2 + MnO_2 = R''M + O$$

wieder ein zweites Atom O und das ursprüngliche Salz.

Zur Stütze dieser Ansicht wurde festgestellt, daſs das in saurem W. beständige MnO_2 bei Zusatz von Hydrochinon unter B. eines Manganosalzes reduziert und das Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird. — Eine bestimmte Menge Mangansalz kann also auf Kosten des Luftsauerstoffs eine unbegrenzte Menge Hydrochinon u. anderer oxydierbarer Körper oxydieren. Das Stattfinden einer Hydrolyse ist zweifellos. Beim Stehen einer Lsg. eines Mangansalzes an der Luft bildet sich allmählich ein Nd. von MnO_2. Auſserdem sind die am leichtesten dissociierbaren Salze, die Salze organischer SS. mit hohem Molekulargewicht, gerade diejenigen, welche am schnellsten auf Hydrochinon einwirken.

Nach den vorstehenden und früheren Verss. kann man annehmen, daſs die Oxydasen Manganverbb. sind, in denen das Säureradikal, welches wahrscheinlich proteïnähnlich und je nach der Natur des Fermentes verschieden ist, gerade die Affinität hat, welche notwendig ist, um das Metall in Lsg. zu halten. Nach dieser Auffassung wäre also das Mn gerade das wirklich aktive Element der Oxydase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1355—58. [14/6.*] Chem. Lab. d. Museums.) Hesse.

G. Cesàro, *Mononitroisobutylglykol.* Der von Henry (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **30.** 28—29. 1895) dargestellte Körper lag dem Verfasser teils in sehr großen gelben, teils in viel kleineren, vollkommen farblosen Krystallen vor, die beide nach einer Symmetrieebene gut spaltbar sind und hinsichtlich der Härte zwischen Gips und Kalkspat stehen. Die krystallographische Unters. führt auf das monokline System (0,8489 : 1 : 0,9494, ac = 88° 12′ 43,2″). Beim Erhitzen auf 140° schm. der Körper zu einer durchsichtigen Fl., welche beim Abkühlen amorph bleibt, bei 57° aber plötzlich krystallisiert. Bei erneutem Erhitzen über 57° beobachtet man denselben Vorgang, ja es zeigte sich, daß das Erwärmen gar nicht bis zum Schmelzen getrieben zu werden braucht, um den krystallinen Zustand aufzuheben. (Siehe obenstehende Formel.) (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33.** 323—33.)



Hazard.

Heinrich Biltz, *Dijodacetylen und Tetrajodäthylen* (vgl. auch Stefan Werner: *Einw. von Jod auf Calciumcarbid.* Inaug. Diss. Greifswald 1897). Giebt man zu einer konz. wss. Lsg. von J in KJ bei etwa 0° unter beständigem Rühren *Calciumcarbid*, C_2Ca (grob gepulvert), hinzu, so erhält man ein Gemenge von *Dijodacetylen*, JC : CJ, und *Tetrajodäthylen*, $J_2C:CJ_2$, die Ausnützung der während der Rk. vom Ca gebundenen J-Mengen wird durch Zusatz von KJO_3 und HCl ermöglicht. Das Prod. der nach 4—5 Stdn. beendigten Rk. filtriert man ab, entfernt aus ihm — nach scharfem Abpressen — den Rest des W. durch A. und extrahiert die Jodkohlenstoffe mittelst Ä. Nach dem Abdestillieren des Ä. bei gelinder Temperatur hinterbleibt eine grau-gelbliche Masse, welche der von Berend (Liebig's Ann. **135.** 258) aus Acetylensilber + äth. J-Lsg. erhaltenen und für $C_4H_2J_4$ angesehenen Verb. entspricht, sie ist ein Gemisch von C_2J_2 und C_2J_4. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch Eg., aus welchem nur das C_2J_4 aus krystallisiert oder durch Destillation mit Wasserdämpfen bei etwa 100 mm Druck, mit welchen sich nur das C_2J_2 verflüchtigt. — *Dijodacetylen*, JC : CJ. Spröde, farblose, ll. Nadeln aus Lg. (F. 78°) von widerlichem Geruch, die Verb. ist leicht flüchtig; ihr Dampf greift die Schleimhäute stark an. — *Tetrajodäthylen*, $J_2C:CJ_2$. Citronengelbe, seidenglänzende Blättchen aus Toluol oder Eg.; F. 192° (kurzes Thermometer). Diese schon von Maquenne (z. B. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **7.** 777. **9.** 643; C. **93.** I. 149. II. 713) beschriebene Verb. entsteht auch, wenn man C_2Ca mit J auf 170—200° erhitzt oder J auf die CS_2-Lsg. von C_2J_2 einwirken, bez. zur alkoh. Lsg. von C_2J_2 konz. Schwefelsäure tropfen läßt. — *Dijodäthylen*, JHC:CHJ, entsteht (vergl. Sabanejeff Liebig's Ann. **178.** 118; C. **95.** 626) beim Überleiten von Acetylen über mit der doppelten Menge A. übergossenes, fein zerriebenes J. Verfilzte, eigentümlich riechende Nadeln vom F. 73°; leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen; giebt beim Überleiten von Cl *symm. Tetrachloräthan*, $H_2C_2Cl_4$, (Kp_{757}. 148°), beim Übergießen mit Br *symm. Tetrabromäthan*, $C_2Br_4H_2$. Unter gleichen Umständen oder bei Einw. auf ihre Lsg. in $CHCl_3$ werden C_2J_2 und C_2J_4 in *Hexachloräthan* C_2Cl_6 (weiße Nadeln aus A.; F. 186,5°), bez. in *Hexabromäthan*, C_2Br_6 (rhombische Krystalle aus CS_2; F. 210 bis 215° unter Zers.) umgewandelt. — *Nitrotrijodäthylen*, $J_2C:CJNO_2$, bildet sich bei Einw. von N_2O_3 auf C_2J_2 in äth. Lsg. Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln von rhombischem Querschnitt aus $CHCl_3$ + Lg.; F. 107°; wird beim Erwärmen mit alkoh. KOH oder alkoh. H_2SO_4 nicht verändert.

Die physiolog. Unters. dusch H. Schulz und E. Mebert ergab, daß C_2J_2 für Mikroorganismen ein heftiges Gift ist und Fäulnisprozesse fast ebenso energisch wie Jodcyan hemmt; C_2J_4 befördert, dem CHJ_3 gleich, vor welchem es den Vorzug der Geruchslosigkeit voraus hat, das Heilen von Wunden und wird in Frankreich

bereits unter dem Namem „*Dijodoform*" als Jodoformersatz verwendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1200—10. 14/6. [20/5]. Univer.-Laborat. Greifswald.) Stelzner.

Ida Welt, *Über das Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali*. Den wenig einheitlichen Verlauf der Rk. zwischen Undecylensäurebromid, bezw. Hexadecylenbromid und alkoh. KOH, den Krafft (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2239; C. **96**. II. 865) beobachtet hatte, fand die Vf. auch beim Hexylenbromid, Heptylenbromid und Önanthylidenchlorid wieder, so dafs es scheint, als ob die Darst. von Homologen des Acetylens aus dihalogenisierten KW-stoffen u. alkoh. KOH wesentlich schwieriger ist, als bisher wohl häufig angenommen wurde. — *Hexylen*, C_6H_{12} (Kp. 67—70°) aus *β*-Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, durch Kochen mit alkoh. KOH dargestellt, vereinigt sich in der Kältemischung mit Br leicht zu *Dibromhexan*, $C_6H_{12}Br_2$ (farbloses, schweres Öl von eigentümlichem Geruch, Kp_{12}. 78°). Kocht man dieses 12 bis 15 Stdn. mit dem gleichen Gew. KOH in alkoh. Lsg. oder erhitzt die Mischung in einer Druckflasche 5—6 Stdn. auf 70°, so erhält man ein Gemisch von *Butylacetylen*, $C_4H_9 \cdot C ⋮ CH$ (Kp. 70,5—72°; das weifse, krystallinische Ag-Salz verpufft getrocknet sehr leicht), und von *Hexylenmonobromid*, $C_6H_{11}Br$ (Kp_{20}. 46°). Wird letzteres mit dem gleichen Gew. KOH und wenig A. 14 Stdn. auf ca. 110° erhitzt, so beibt ein Teil unverändert, und der andere geht in *Methylpropylacetylen*, $CH_3 \cdot C ⋮ C \cdot C_3H_7$, über. Aus der B. von Butylacetylen ist zu folgern, dafs das „*Mannithexylen*" von Hecht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1050) mindestens teilweise aus Normalhexylen, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$, besteht.

Normalheptylen, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, stellt man am besten nach dem Verf. von Krafft (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 3018) durch Erhitzen des aus 55 Teilen Palmitylchlorid und 20 Teilen n-Heptylalkohol durch zweistündiges Erwärmen auf 130° gewonnenen *Palmitinsäureheptylesters*, $C_{15}H_{31} \cdot CO_2 \cdot C_7H_{15}$, in einer CO_2-Atmosphäre auf 350° dar, wobei innerhalb 6 Stunden 15 Teile Heptylen (Kp. 95°) überdestillieren. Digeriert man hieraus bereitetes *Heptylendibromid*, $C_7H_{14}Br_2$ (Kp_{15}. 105 bis 107°) mit KOH und wenig A. längere Zeit bei 70°, so erhält man *n-Heptyliden*, $C_5H_{11} \cdot C ⋮ CH$ (Kp. 100—101°) neben der ungefähr äquivalenten Menge *Monobromheptylen*, $C_7H_{13}Br$ (Kp_{85}. 99—101°), welches gegen alkoh. KOH äufserst beständig ist.

Önanthylidenchlorid, $C_6H_{13} \cdot CHCl_2$ (önantholartig riechendes Öl, Kp_{30}. 82—84°; nach Limpricht [Liebig's Ann. **103**. 81] aus Önanthol + PCl_5 dargestellt) lieferte bei längerem Kochen mit KOH neben dem obigen *Heptyliden* stets erhebliche Mengen von *Chlorönanthylen*, $C_7H_{13}Cl$ (Kp. 148°), welches beim achtstündigen Erhitzen mit alkoh. KOH auf 100° kaum angegriffen wurde. Ähnliche Erfahrungen hat Bruylants (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 409; C. **75**. 339) beim Önanthylidenbromid, $C_7H_{14}Br_2$, gemacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1493—96. 28/6. [14/6.]. Lab. des Prof. Krafft. Heidelberg.) Stelzner.

J. J. Sudborough, *Ein Versuch zur Darstellung von Methylen*. Weder durch Zers. von Methylenjodid in der Wärme, noch durch Behandlung mit Silberpulver gelang es dem Vf., eine Verb. der Formel CH_2, das hypothetische Methylen, darzustellen. Es entstanden Kohlenstoff, Methan, Äthylen und andere Prodd. (J. Soc. Chem Ind. **16**. 408. 31/5. Nottingham Section [28/4.*].) Bodländer.

R. Lespieau, *Untersuchungen über die Epidibromhydrine und die Propargylverbindungen*. Die im folgenden beschriebenen Propargylverbb. wurden zur Gewinnung von Hexadiindiol (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1295; C. **97**. I. 281) dargestellt, welches zur Synthese in der Zuckergruppe dienen sollte. Bei Darst. von Propinol wurden neue Propargylderivate durch Addition oder Substitution von Br und HBr gewonnen. Dieselben sind unten beschrieben. Zur Darst. von Propinol wurde eine neue Methode gesucht und wurde zu diesem Zwecke das noch nicht be-

schriebene β-Epidibromhydrin, $CHBr{=}CH\cdot CH_2Br$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1072; C. **97**. I. 224), dargestellt. Die Darst. der α- und *β-Epidibromhydrine*, die der *Dibromallylalkohole* u. der *Brompropargylalkohole*, sowie die Einw. von KOH auf verschiedene Bromverbb. bilden den ersten Teil der vorliegenden Arbeit. Im zweiten Teile werden Verss. zum Übergang von Verbb. mit C_3 zu solchen mit C_4 beschrieben, und der dritte Teil handelt vom Diacetylenglykol und seinen Derivaten.

I. Teil. Epidibromhydrine. *α-Epidibromhydrin*, $CH_2{=}CBr{-}CH_2Br$, entsteht beim Behandeln von Glycerintribromhydrin mit trockenem KOH, die β-Verb. bildet sich hierbei nicht. Bei Anwendung von 60 g Kali (70% KOH) auf 250 g Bromid wird auch die B. flüchtiger Nebenprodd. vermieden. Ausbeute: 75—80% der theoretischen. Das *α-Epidibromhydrin* hat Kp. 140—143°. — *Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das S-Glycerindibromhydrin* führt zur B. von *β-Epidibromhydrin*, $CHBr{=}CH{-}CH_2Br$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1072; C. **97**. I. 224). Ob bei diesen Rkk. zwei stereochemisch isomere Verbb. von der Formel:

$$\begin{matrix} H{-}C{-}Br \\ \| \\ H{-}C{-}CH_2Br \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Br{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}CH_2Br \end{matrix}$$

entstehen, versuchte Vf. dadurch festzustellen, daſs aus den Fraktionen des β-Epidibromhydrins durch Einw. von p-nitrobenzoësaurem K der *p-Nitrobenzoësäureester des Alkohols* $CHBr{=}CH{-}CH_2OH$, F. 64—65°, dargestellt wurde. Aus allen Fraktionen wurde nur diese eine Verb. erhalten; wenn also eine stereoisomere Verb. existiert, so bildet sie sich bei obiger Darst. jedenfalls nur in sehr geringer Menge. — Bei der Einw. von Zinkstaub auf β-Epidibromhydrin wurde die vielleicht zu erwartende B. eines KW-stoffes der Formel $\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}{>}CH_2$ nicht beobachtet, es bilden sich nur Reduktionsprodukte.

Monobromierte Allylalkohole entstehen aus den Epidibromhydrinen bei der Einwirkung von Wasser (Rohr) oder Alkalien. Durch Einwirkung von Eisessig und K-Acetat entstehen Essigester dieser Alkohole: *α-Acetat*, $CH_2{=}CBr{-}CH_2OCOCH_3$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{765}. 157—158°. — *β-Acetat* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1072; C. **97**. I. 224). Verseifung dieser Ester führt zu dem *α-Monobromallylalkohol*, $CH_2{=}CBr{-}CH_2OH$, Kp_{755}. 153—154°, u. dem *β-Monobromallylalkohol*, $CH\cdot Br{=}CH{-}CH_2OH$, Kp. 169—170°, D°. 1,59. Über den p-Nitrobenzoësäureester dieses A. cf. oben. — *β-Monobromallylmethyläther*, $CHBr{=}CH\cdot CH_2OCH_3$, wird durch Einw. von Na-Methylat auf β-Epidibromhydrin dargestellt (vgl. l. c.). — *α-Monobromallylmethyläther*, $CH_2{=}CBr{-}CH_2OCH_3$, bildet sich bei Einw. von 70%ig. KOH auf den Dibrommethyläther, $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2OCH_3$. — *Einwirkung der Epidibromhydrine auf Amine.* Beim Kochen von β-Epidibromhydrin mit Anilin entsteht die substituierte *Base* $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CH{=}CHBr$, welche weder im Vakuum, noch mit Wasserdampf destilliert werden kann. Chlorhydrat, $C_9H_{11}\cdot BrClN$, F. 160—163°. — Beim Erhitzen der Base entsteht *Chinolin*. — *β-Epidibromhydrinphenylhydrazon* bildet ein Sulfat $H_2SO_4\cdot C_6H_5\cdot N_2H_2C_3H_4Br$, F. 133°.

Addition von zwei Atomen Brom an die Epidibromhydrine u. deren Derivate. Die Stellung der Br-Atome hat auf die Leichtigkeit der weiteren Addition von Br groſsen Einfluſs. Während die Verbb., welche die Gruppe $CH_2{=}CBr$ enthalten, leicht reagieren, so daſs zur Mäſsigung der Rk. eine Verdünnung mit Chlf. notwendig ist, absorbieren die isomeren Verbb. mit der Gruppe $CHBr{=}CH$ bei 0° nur sehr langsam Br. Daneben entstehen auch noch Substitutionsprodd. — *Tetrabrompropan*, $CH_2Br{-}CBr_2{-}CH_2Br$, bei Addition von Br an β-Epidibromhydrin und auch durch Bromieren von Allen entstehend, farblose, campherartig riechende Fl., F. 10—11°, Kp_{60}. 169—170°, D°. 2,739. — *Tetrabrompropan*, $CHBr_2{-}CHBr{-}CH_2Br$,

E. <70°, Kp_{80}. 179—180°, D^0. 2,76. — *Tribrompropanol*, $CH_2Br—CBr_2—CH_2OH$, durch Bromieren des A. $CH_2=CBr—CH_2OH$ erhalten, sirupöse Fl., Kp_{18}. 125—129°. — *Tribrompropanol*, $CHBr_2—CHBr—CH_2OH$, aus dem A. $CHBr=CH—CH_2OH$ durch Bromieren in Chlf.-Lsg. gewonnen, sirupöse Fl., Kp_{27}. 155—157°. — *Tribrompropanoxymethan*, $CH_2Br—CBr_2—CH_2OCH_3$, campherartig riechende Fl., E. —79°, Kp_{35}. 118—119°, D^0. 2,229. — *Tribrompropanoxymethan*, $CHBr_2—CHBr—CH_2OCH_3$, Kp_{35}. 133—135°. Daneben entsteht *Brompropensäure*, $CHBr=CHCO_2H$, welche auch bei Einw. von Brom auf Methylpropargyläther erhalten wird, Nadeln, F. 140°, l. in Wasser.

Produkte, welche durch Einwirkung von zwei Atomen Brom auf Propargylderivate erhalten werden, $CHBr=CBr—CH_2R$. Verbb. dieser Formel entstehen aufser durch Einw. von Br auf die Propargylverbb. auch durch Abspaltung von 1 Mol. HBr aus Verbb., welche die Gruppe $CHBr_2—CBr_2$ enthalten. Die Entscheidung der Frage, ob die beiden Verbindungsreihen identisch oder stereoisomer sind, ist schwierig zu entscheiden. Der Vers. zu dieser Entscheidung wurde bei den Methyläthern gemacht. — *Tribrompropen*, $CHBr=CBr—CH_2Br$, bildet sich bei der Einw. von trockenem KOH auf Allentetrabromid, Fl., Kp_{10}. 89—90°, D^0. 2,510, reizt die Augen stark, giebt bei Einw. von Zinkstaub und A. hauptsächlich Allylen. — *Dibrompropenol*, $CHBr=CBr—CH_2OH$. Das Acetat dieses A. entsteht bei Einw. von K-Acetat auf das vorige Bromid, Fl., Kp_{30}. 106—109°, welches beim Verseifen den freien A., Kp_{760}. 205—208°, liefert. — *Dibrompropenoxymethan*, $CHBr=CBr—CH_2OCH_3$, Kp_{745}. 175—177°, D^0. 1,903, giebt bei Einw. von Zinkstaub und A. leicht Methylpropargyläther. Der Äther ist wahrscheinlich ein einheitliches Produkt, ein stereoisomerer Äther ist nicht entstanden. Durch Bromieren von Methylpropargyläther wird ein Prod. mit genau denselben Eigenschaften gewonnen.

Verbindungen, welche durch Addition von vier Atomen Brom an die Propargylverbindungen entstehen, $CHBr_2—CBr_2—CH_2X$. Die Addition von zwei Atomen Br an die vorstehend beschriebenen ungesättigten Verbb. erfolgt in der Kälte ziemlich ruhig. Bei dem Methyläther, $CHBr=CBr—CH_2OCH_3$, treten kompliziertere Rkk. ein. — *Pentabrompropen*, $CHBr_2—CBr_2—CH_2Br$, Fl., welche in der Kälte zu einer harzigen, durchscheinenden M. erstarrt, Kp_{20}. 166—168°. — *Tetrabrompropanol*, $CHBr_2—CBr_2—CH_2OH$, sirupöse Fl., Kp_{20}. 164—168°. — *Tetrabrompropanoxymethan*, $CHBr_2—CBr_2—CH_2OCH_3$, sirupöse Fl., Kp_{30}. 140—145°. Daneben entsteht Dibrompropens., F. 85—86°.

Brom- und Jodpropargylverbindungen. Erstere entstehen bei mäfsiger Einw. von KOH auf die Verbb. $CHBr=CBr—CH_2R$. Ihre Kpp. sind den Kpp. dieser Verbb. sehr nahe; sie unterscheiden sich von ihnen aber durch ihre geringere Beständigkeit. Die Jodverbb. werden durch Einw. von Jod auf die Kupferacetylenverbb. gewonnen. — *Dibrompropin*, $CBr\equiv C—CH_2Br$, farblose Fl., Kp_{10}. 52—55°, Kp_{80}. 73 bis 74°, D^0. 2,137, giebt mit ammoniakal. Kupferchlorür einen grauen Nd. — *Brompropinolacetat*, $CBr\equiv C—CH_2O\cdot CH_3CO$, Kp_{12}. 80—83°, aus welchem der entsprechende A. nicht rein erhalten wurde. — *Brompropinoxymethan*, $CBr\equiv C—CH_2OCH_3$, farblose Fl., Kp_{740}. 125—126°, erstarrt zu Nadeln, welche F. —20° haben, giebt mit ammoniakal. Kupferchlorür einen gelben Nd. u. liefert bei der Addition von 2 Atomen Br das *Tribrompropenoxymethan*, $CBr_2=CBr—CH_2OCH_3$, minzartig riechende Fl., F. —11°, Kp_{35}. 120°. — *Jodpropinol*, $CJ\equiv C—CH_2OH$, stark riechende Krystalle, F. 43—44°, ammoniakalisches Kupferchlorür giebt einen gelben Nd. — *Jodpropinolmethyläther*, $CJ\equiv C—CH_2OCH_3$, F. 24°, Kp_{20}. 74°.

II. Teil. Übergang zu Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen. *Brombutensäurenitril*, $CHBr=CH—CH_2\cdot CN$, bildet sich bei Einw. von Cyankalium auf β-Epidibromhydrin, Kp_{28}. 95—98°, Kp. 180° (zers.). — *Brombutensäure*, $CHBr=CH—CH_2—CO_2H$, durch Verseifen des Nitrils mit rauchender HCl erhalten, F. 58

bis 59°, l. in W., Ä., Eg., riecht wie Butters. — *Einwirkung von CO_2 auf einige Natriumverbindungen.* Bei Einw. von Na auf den Äther $CHBr{=}CBr{-}CH_2OCH_3$ findet bei 0° keine Rk. statt, wohl aber bei 30°. Wird in das Reaktionsprod. CO_2 eingeleitet, so bildet sich *Tetrolsäure*, $C_4H_4O_2$, F. 74°. Die B. der gleichen S. wurde bei Anwendung von Methylpropargyläther festgestellt. Bei der Einw. von Na auf Methylpropargyläther in Ggw. von Bzl. findet bei 0° keine Gasentw. statt, dagegen wird bei 50° ein Gas entwickelt, welches sich als *Allylen* erwies. Es findet bei der Einw. von Na auf den Methylpropargyläther also eine partielle Zers. statt. Das entstehende Allylen reagiert mit Na unter B. einer Verb., welche bei Einw. von CO_2 Tetrolsäure liefert.

III. Teil. Diacetylenverbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen. *Hexadiindiol*, $CH_2OH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$ (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1295; C. **97**. I. 281). — *Hexadiindioldimethyläther*, $CH_2OCH_3{\cdot}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OCH_3$ (l. c.), D°. 0,9969, n_D = 1,494, färbt sich allmählich rotbraun. — Zum Schluſs teilt Vf. einige Verss. zur Gewinnung von Dibromhexadiin mit, welche noch kein gutes Resultat ergeben. In einem Schluſswort giebt Vf. eine Zusammenstellung der von ihm in der vorstehenden Arbeit dargestellten Verbb. und teilt einige Regelmäſsigkeiten bei der Abspaltung von HBr aus den Bromverbb. mit. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11**. 232—88. Juni.) Hesse.

Rob. Henriques, *Cerotinsäure und Cerylalkohol.* Vf. hatte Gelegenheit, zwei Proben des von Coccus ceriferus Fabr. auf der chinesischen Esche (Fraxinus chinensis) erzeugten *chinesischen* oder *Insekten-Wachses* zu untersuchen und fand, daſs dieselben — weiſse, walrat-ähnliche, krystallinische MM. vom F. 81,5, bez. 83° — neben Estern ungesättigter SS., der Hauptsache nach *Cerotinsäurecerylester*, $C_{26}H_{51}O_2{\cdot}C_{26}H_{53}$ (Krystalle aus PAe.; F. 81,5°) enthielten. Für diese Substanz hatte Brodie (Liebig's Ann. **67**. 199) die später von Hell und Hermanns (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1721) angezweifelte Formel $C_{54}H_{108}O_2$ aufgestellt, aus welcher für Cerotinsäure die Zus. $C_{27}H_{54}O_2$ zu folgern wäre. Andererseits hatte Marie (Ann. Chim. Phys. [7.] **7**. 145; C. **96**. I. 642) durch die Elementaranalyse der genannten S., sowie einer gröſseren Zahl von Derivaten derselben, die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ für bewiesen erachtet. Vf. zeigt jetzt durch Titration der freien *Cerotinsäure* (F. 78,5°), sowie durch Bestimmung der Verseifungszahl des durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cerylalkohol erhaltenen *Essigsäurecerylesters*, $CH_3{\cdot}COO{\cdot}C_{26}H_{53}$ (Krystalle aus Benzin; F. 63,5°) und des obigen Cerotinsäurecerylesters, daſs der Cerotinsäure die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ zu geben ist, woraus ferner zu folgern ist, daſs dem bei Behandlung mit Natronkalk Cerotins. liefernden *Cerylalkohol* die Zus. $C_{26}H_{53}{\cdot}OH$ eigen sein muſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1415—18. 28/6. [31/5.] Berlin.) Stelzner.

J. Alfred Mjöen, *Über die Polymethakrylsäure. Methakrylsäure*, $CH_2{:}C(CH_3){\cdot}COOH$, polymerisiert sich, wie bereits bekannt, unter den verschiedensten Bedingungen sehr leicht; die *Polymethakrylsäure*, $(C_4H_6O_2)_x$, erhält man als lockeres, weiſses, amorphes Pulver, wenn man sie in absol. A. auflöst und durch reinem Ä. ausfällt; sie löst sich auch in W. (bis zu 17%); aus den so erhaltenen, dickflüssigen Lsgg. wird sie durch Ä., SS., NaCl wieder ausgefällt; die S. ist wl. in Phenol, Aceton, unl. in $CHCl_3$, Bzl., Eg.; in konz. H_2SO_4 oder w. HNO_3 ll.; $KMnO_4$, CrO_3, rauch. HNO_3 sind ohne Einw., in KOH löst sich die S. — anscheinend zunächst unter B. eines ll. s. Salzes — leichter, als in W. Als Kolloidsubstanz ist die Polymethakryls. nicht anzusehen; sie geht durch Papier- und auch durch Pergamentfilter hindurch. — Beim Erhitzen auf 150° beginnt sie sich zu bräunen, bei 200° zu zers., bei 300° verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schm. Bei der Dest. im Vakuum entstehen Kohle und ein braunes Öl, jedoch keine Methakryls. Beim Stehen der alkoh. Lsg. der S. scheinen sich geringe Mengen von Estern zu bilden. — Die Bestimmung des Molekular-

gewichtes wurde nach verschiedenen physikalischen Methoden mit der S. u. ihren Salzen versucht, jedoch liefsen sich ebensowenig, wie durch Titration, oder Bestimmung der Leitfähigkeit der S. und ihrer Li-, Na- und K-Salze, scharfe Zahlen erhalten. Als bei weitem wahrscheinlichste Formel ergab sich $(C_4H_8O_2)_8$. — Die Salze der S. fallen aus W. meist gallertartig aus; nur das Ca-Salz zeigte Andeutungen von Krystallisation. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1227—40. 14/6. [5/5.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) Stelzner.

J. **Lewkowitsch**, *Über Versuche zur Umwandlung der Oleïnsäure in Kerzenmaterial.* Bei der Gewinnung des Stearins fallen 30% an Oleïns., deren Umwandlung in feste, zur Kerzenfabrikation geeignete Prodd. einen grofsen technischen Fortschritt bedeuten würde. Der Vf. bespricht die zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden, von denen noch keine bleibende technische Verwendung finden konnte. Bei der Behandlung von Oleïns. mit Schwefels. und Behandlung des Prod. mit W. entstehen nebeneinander ein festes *Anhydrid* der Formel $C_{18}H_{34}O_3$, dessen zugehörige S. nicht bekannt ist. Durch Analogie läfst sich schliefsen, dafs das innere Anhydrid ein γ-Lakton der Formel $C_{13}H_{27}\cdot CH_2\cdot CH(O)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ [O an CO gebunden] ist, dessen S. die Formel $C_{14}H_{29}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ haben müfste. Daraus ergiebt sich, dafs eines der doppelt gebundenen Kohlenstoffatoffatome der Oleïns. γ-Stellung haben mufs. Die daneben entstehende Hydroxystearins. giebt bei der Dest. im Vakuum zwei ungesättigte SS., Oleïns. und Isooleïns., wodurch es wahrscheinlich wird, dafs die Hydroxystearins. eine β-Hydroxys. der Formel $C_{14}H_{29}CH_2CHOHCH_2COOH$ ist. Dieselbe Hydroxystearins. entsteht auch bei Behandlung von Isooleïns. mit konz. Schwefels. u. daneben eine zweite Hydroxystearins., die ohne Zers. u. ohne Laktonbildung im Vakuum destilliert und demnach keine γ-Hydroxys. sein kann. Wahrscheinlich ist sie eine *α-Hydroxystearinsäure* der Formel $C_{14}H_{29}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot COOH$. Da Oleïn- u. Isooleïns. dieselbe β-Hydroxystearins. liefern, müssen sie das β-Kohlenstoffatom als eines der doppelt gebundenen enthalten. Es folgt für die *Oleïnsäure* die Formel $C_{13}H_{27}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, für die *Isooleïnsäure* die Formel $C_{13}H_{27}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH$. Beide SS. geben beim Erhitzen mit geschm. Ätzkali Palmitins. u. Essigs. Es mufs also die Oleïns. bei diesem Prozefs zunächst in Isooleïns. umgelagert werden.

Um aus Oleïns. Prodd. von höherem F. zu gewinnen, wurde die S. bei 0° mit konz. Schwefels. behandelt, wobei verhindert wurde, dafs die Temperatur über 5° stieg. Die M. blieb 24 Stunden stehen und wurde dann mit W. ausgekocht. Es entstehen *β-Hydroxystearinsäure*, Sulfostearins. und Stearolakton. Die Sulfostearins. besteht vielleicht aus zwei isomeren SS. der Formel $C_{13}H_{27}\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$ und $C_{13}H_{27}\cdot CH(OH)\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot COOH$. Mit W. bildet die erstere *β-Hydroxystearinsäure*, $C_{13}H_{27}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, die letztere β-Hydroxys., die sich sofort in das *γ-Stearolakton* verwandelt. Die β-Hydroxystearins. hat F. 82°, giebt aber bei der Dest. Oleïns. und Isooleïns. Für die Darst. eines Kerzenmaterials ist es besser, die Prodd. ohne Dest. durch hydraulischen Druck zu trennen. Die vom Vf. angestellten Verss. haben bisher zu keinem technisch verwertbaren Resultat geführt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 389—95. 31/5. London Section. [8/5.*].) Bodl.

Henry C. Myers, *Monochlordiparakonsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 20.) Die Einw. von Reduktionsmitteln auf Trichlormethylparakons. wurde geprüft in der Hoffnung, dabei Methylparakons. zu gewinnen. Durch Erhitzen der S. mit Zinkstaub und Essigs. entstand Dichlormethylparakons., F. 142°. Erhitzt man diese S. 3—4 Stunden mit Bariumhydroxyd auf dem Wasserbade, so entsteht *Monochlordiparakonsäure*, $C_9H_9O_2Cl$, nach der Gleichung:

$$2C_6H_6O_4Cl_2 = C_9H_9O_2Cl + 3HCl + 3CO_2.$$

Die S. bildet citronengelbe Krystalle und schm. bei 220° unter Entw. von CO_2, wobei ein tiefrotes Prod. entsteht. Die S. ist l. in Ä., A. und Chlf., unl. in W., löst sich schnell in Sodalsg. Das Bariumsalz, $(C_9H_8ClO_2)_2Ba + 4H_2O$, und das Calciumsalz, $(C_9H_8O_2Cl)_2Ca + 4H_2O$, verlieren drei Moleküle *W* bei 100°, das vierte bei 140, resp. 130°. Das Calciumsalz bildet weifse, an der Luft gelb werdende Nadeln. Bei Behandlung der S. in W. mit Natriumamalgam entsteht eine *Säure* $C_9H_{12}O_2$, weifse Krystalle, F. 36—37°, l. in Ä. und CS_2, welche sich sehr leicht oxydiert und dann unl. in Ä. und CS_2 ist, l. in A. Wegen der Zersetzlichkeit der S. ist die angegebene Formel nicht sicher festzustellen. (J. Chem. Soc. London **71**. 614—17. Juni.)
Bodländer.

J. Docters van Leeuwen, *Über die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung.* Dampft man eine Lsg. von *Seignettesalz* auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich Krystalle von Natriumtartrat aus. Es findet mithin eine Spaltung des Doppelsalzes in die Komponenten statt. Die Umwandlungstemperatur liegt nach dilatometrischer Unters. bei 55°. Dieselbe Temperatur ergab sich auch aus den Löslichkeitskurven für Seignettesalz, Seignettesalz + Kaliumtartrat, Seignettesalz + Natriumtartrat und Natrium- + Kaliumtartrat. Bei 55° koexistieren Seignettesalz u. die beiden Einzeltartrate neben Lsg. und Dampf. Diese Temperatur ist also ein fünffacher Punkt. Eine analoge Spaltung erleidet das *r-Natriumammoniumtartrat.* Die Umwandlungstemperatur liegt hier bei 58,5°, was dilatometrisch u. tensimetrisch festgestellt wurde. Aus der Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur folgt nach der mechanischen Wärmetheorie die Bindungswärme ca. 2400 cal. für jedes Molekül W., welches von einem Molekül des trocknen Doppelsalzes aufgenommen wird. Aus den von Berthelot ausgeführten Bestimmungen der Lösungswärmen des Seignettesalzes und der beiden Einzeltartrate folgt in sehr guter Übereinstimmung der Wert 2373 cal. für dieselbe Bindungswärme. — Unter gewissen noch nicht sicher gestellten Bedingungen scheidet sich aus Legg. von Seignettesalz statt des gewöhnlichen Natriumtartrats, $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, das anscheinend labile Trihydrat, $Na_2C_4H_4O_6 + 3H_2O$, in grofsen, durchsichtigen Krystallen aus. (Z. physik. Ch. **23**. 33—55. [11/6.] Amsterdam.)
Bodländer.

L. Prunier, *Beitrag zur Untersuchung über die Darstellung des gewöhnlichen Äthers.* Auf Grund der in der früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. [11/5.*]; C. **97**. II. 21) festgestellten B. von Sulfonderivaten u. Äthylen bei der Darst. des Ä. bespricht Vf. die bisher angenommenen Theorien über die B. der Äther, welche die Ggw. von Sulfonderivaten aber nicht berücksichtigen. Man könnte daher annehmen, dafs eine partielle Spaltung der Äthylschwefels. nach der Gleichung:

$$C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OH = C_2H_5OH + SO_3$$

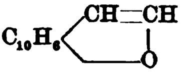
eintritt und die SO_3 in Ggw. von A. Isäthions., resp. deren Ester liefert. Der Isäthionsäureäthylester ist eine unbeständige Verb., er zers. sich partiel, wodurch die Entw. von SO_2 erklärt wird. Der neutrale Isäthionsäureester würde in Ggw. von A. nach der Gleichung:

$$OH \cdot CH_2CH_2—SO_2—O \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5O \cdot C_2H_5 + OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$$

unter Regenerierung von Isäthions. Ä. liefern. Der Kreis der Rkk. würde alsdann von neuem beginnen. — Die Isäthions. wird nur als Typus dieser Gruppe angenommen, sie kann auch von Äthylsulfons. begleitet sein. — Eine experimentelle Bestätigung findet diese Erklärung durch die verbreitete Fabrikation von Ä. mittels aromatischer Sulfoss. (Krafft), auch erklären die obigen Betrachtungen leicht, warum die Ätherifizierung nicht unbegrenzt ist. — Jedenfalls ist aber die Theorie der Ätherdarst.

komplizierter, als man bisher annahm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1239—42. [31/4.*].) HESSE.

Julius Hesse, *Über einige Derivate des Acetals.* Die Rk. zwischen Chloracetessigester und den Na-Salzen von Phenolen, welche zuerst HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1290; C. **87**. 86) zu Abkömmlingen des Cumarons geführt hatte, versuchte POMERANZ (Monatshefte f. Chemie **15**. 739; C. **95**. I. 540), unter Anwendung von Chloracetal, zur Synthese des Cumarons selbst zu benutzen; er erhielt zwar das Phenoxylacetal, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (AUTENRIETH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 162; C. **91**. I. 395), durch dessen Verseifung jedoch lediglich das Hydrat des Phenoxylacetaldehyds, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. Ähnliche negative Resultate ergab dem Vf. die Kondensation von Chlor- oder Jodacetal mit m- u. p-Kresol, während er aus α- u. β-Naphtol die *Cumarone der Naphtalinreihe (Naphtofurfurane)* darzustellen vermochte. Letztere Verbb. (weiße, in A., Ä., Bzl. ll., in W. unl. Blättchen; α-Verb.: F. 59°, Kp. 288°; β-Verb.: F. 65°, Kp. 280°) entstehen, wenn man äquimolekulare Mengen des Naphtols, Chloracetals u. in der zehnfachen Menge abs. A. gel. Kalis acht bis zehn Stunden auf 200° erhitzt. Die Substanzen, deren Konstitution nebenstehende Formel wiedergiebt, addieren leicht Halogene und lösen sich in konz. Schwefels. mit grüner Farbe, deren Nuance durch Erwärmen bei der α-Verb. in blaugrün, bei der β-Verb. in chromgrün und beim Zusatz von NaOH in braun übergeht; die Lsgg. in A. oder Ä. fluoreszieren bläulich. Verwendet man an Stelle des alkoh. Kalis eine alkoh. Na-Äthylatlsg., so erhält man auch hier nur die Acetale, z. B. aus β-Naphtol *β-Naphtoxylacetal*, $C_{10}H_7O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OC_2H_5)_2$ (gelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp_{60}. 240°, schwer flüchtig mit Wasserdampf; Lsg. in konz. Schwefels. grün; Kochen mit verd. H_2SO_4 erzeugt das Aldehydhydrat, $C_{10}H_7O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH)_2$. — *p-Kresoxylacetal*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, Kp. 262—263°; giebt beim zweistündigen Kochen mit sehr verd. H_2SO_4 *p-Kresoxylacetaldehydhydrat*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$ (durchdringend aromatisch riechende, wachsartige Nadeln aus W., F. 65°, ll., wird von H_2SO_4 in ein violettrotes Harz umgewandelt), welches unter 50 mm Druck bei 60° 1 Mol. H_2O verliert u. in *p-Kresoxylacetaldehyd*, $(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Kp_{60}. 175°) übergeht. — *p-Kresoxylacetaldehydhydrazon*, $(CH_3) \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., PAe. oder Bzl., F. 106°. — *p-Kresoxylacetaldoxim*, $(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$, Nadeln oder rhombische Tafeln aus A., Ä., Lg., PAe., F. 68°. — Beim Kochen mit Ag-Oxyd wird der Aldehyd zu *p-Kresoxylessigsäure*, $(CH_3)C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 923; C. **81**. 406) oxydiert. — *m-Kresoxylacetal*, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, farblose Fl., leichter als Wasser, F. 262—263°. — *m-Kresoxylaldehydhydrat*, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$, F. 56°. — *m-Kresoxylacetaldehydhydrazon*, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$, gelbliche Nadeln aus verd. A., PAe., Bzl.; F. 72°. — *m-Kresoxylacetaldehydaldoxim*, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$, verfilzte Nadeln aus Lg., Ä., A.; F. 82°. — *Chloracetal*, $ClCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ließ sich mit KCN oder AgCN nicht in Cyanacetal überführen, wurde aber von $HJO_3 + J$ in *Monojodacetal*, $JCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (wasserhelle Fl., D^{16}. 1,4944, Kp_{10}. 100°, Kp_{50}. 115°, Kp_{90}. 132°, Kp_{760}. ca. 190° unter Zers.), umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1438—42. 28/6. [8/6.]. Chem. Lab. der k. Akad. der Wiss. München.) STELZNER.



R. Stoermer u. **Fr. Prall**, *Über disubstituierte Amidoacetale u. die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline.* Von *tertiären Acetalen* waren bisher nur bekannt: Das Triacetalamin von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 616; C. **88**. 399), das Benzalacetalamin von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 467; C. **93**. I. 828) u. das Piperidoacetal von STOERMER u. BURKERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2016;

28. 1247; C. **94.** II. 382; **95.** II. 137). Vff. haben eine gröfsere Anzahl derartiger Verbb. teils aus Chloracetal und sekundären Aminen, teils aus Alkylammoniumhydroxyden nach der HOFMANN'schen Rk. dargestellt, auch durch Umwandlung der Halogenalkyladditionsprodd. der Acetale in die Aldehyde Homologe des Betaïnaldehyds von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 469; **27.** 165; C. l. c.; **94.** I. 412) gewonnen und diese mittels Ag-Oxyd zu Betaïnen oxydiert. Bei der Reduktion der Aldehyde mit Na-Amalgam wurde meist neben den erwarteten Cholinen, infolge von Spaltung, das Auftreten tertiärer Basen u. A. beobachtet (vgl. STOERMER, DZIMSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2220; C. **95.** II. 758). — *Diäthylamidoacetal*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, erhält man am besten durch 7-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Chloracetal mit 2 Mol. Diäthylamin auf 130°, Destillieren des Reaktionsprod. mit W., vorsichtiges Ansäuern des Übergegangenen, Ausäthern des Chloracetals, Übersättigen mit NaOH, Aufnehmen des hierdurch abgeschiedenen Gemisches von Diäthylamin u. Acetal in Ä., Verdunsten des Ä. im Wasserbade (wobei sich ein grofser Teil des $NH(C_2H_5)_2$ mit dem Ä. verflüchtigt) u. Fraktionieren des Rückstandes. Nach dem Trocknen mittels metallischem Na stellt das Diäthylamidoacetal eine leicht bewegliche, wasserhelle, fischig riechende Fl. dar; D^{16}. 0,863; Kp. 194—195°; mischbar mit W. und organischen Solventien. — Chlorhydrat, sehr hygroskopisch. — Au-, Pt-, Hg-Lsgg. werden reduziert, ebenso ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte und FEHLING'sche Lsg. schwach in der Wärme. — Pikrat, $C_{10}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln; F. 97°; wl. in W.; zl. in A., Ä, Bzl.; unl. in Lg. — *Jodmethylat*, $(C_2H_5)_2(CH_3)N(J) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, sehr hygroskopische Nadeln; F. 62°; ll. in W., A., $CHCl_3$. — *Jodäthylat*, $(C_2H_5)_3 \cdot N(J) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, F. 78°. — *Salzsaurer Diäthylamidoacetaldehyd*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot HCl$, aus dem Acetal nach der Methode von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 92; C. **93.** I. 385) dargestellt. Bräunliche Blättchen; F. 111—112°; zerfliefslich; zll. in A. — Au-Salz, gelbe Blättchen; F. 96°; wl. in W.; swl. in A. — Pt-Salz, gelbbraune Nadeln oder Schuppen; F. 156°; ll. in W.; swl. in A. — Pikrat, gelbgrüne Schuppen; F. 104°; wl. in W.; zll. in A.; swl. in A., Bzl. — *Methyläthylamidoacetal*, $(CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Beim Destillieren der aus dem obigen Jodmethylat und Ag-Oxyd erhaltenen Ammoniumbase gewonnen. Unangenehm riechende, leicht bewegliche, wasserhelle, sll. Fl. vom Kp. 179—180°, die Ag- und Pt-Lösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme nur schwach reduziert. — Au-Salz, hellgelbe Nadeln; F. 61°; ll. in W., A. — Pikrat, gelbe Blättchen; F. 89°; unl. in PAe.; sonst zll. — *Triäthylacetaldehydammoniumchlorid*, $(C_2H_5)_3N \cdot (Cl) \cdot CH_2 \cdot CHO$, aus dem obigen Jodäthylat mit AgCl und konz. HCl dargestellt. Rötlichgelbe, in W. und A. sll. Krystalle vom F. 87—88°. — Au-Salz, hellgelbe Krystalle; F. 140°; unl. in Ä.; wl. in W.; zl. in A. — Pt-Salz, $C_8H_{18}NOCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, orangerote Rhomboëder; F. ca. 198° unter Zers.; l. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Pikrat, $C_8H_{18}NO \cdot C_6H_2N_3O_7$, flockig krystallinischer Nd.; F. 204°; wl. in W.; zl. in A., Ä.

Äthylbetaïn (Triäthylglykokoll), $(C_2H_5)_3 \cdot N{<}^{CH_2}_{O—}{>}CO$, entsteht beim Schütteln einer k. wss. Lsg. von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid mit frisch gefälltem Ag-Oxyd, bis ammoniakalische Ag-Lsg. beim Kochen nicht mehr reduziert wird. An der Luft sofort zerfliefsende Nadeln aus A. + Ä. — Au-Salz, $(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln aus W.; F. 211—212°; wl. in k. W. oder A.; swl. in Ä. — Pt-Salz, $[(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot COOH]_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$, orangegelbe Nadeln, die bei 110—112° in ihrem Krystallw. schm., dann wieder erstarren u. zum zweiten Male bei 205—206° unter Zers. schmelzen. — *Salzsaures Äthylcholin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Cl$, bildet sich neben *Triäthylamin* — dessen Au-Salz, $(C_2H_5)_3N \cdot HAuCl_4$ (hellgelbe, in W. zwl., in A. zl. Nadeln), bei 88—89° schm. — bei der Reduktion von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid mit Na-Amalgam in sehr verd. Schwefels.;

es wurde nur als hellbrauner, äußerst hygroskopischer Sirup erhalten. — Pt-Salz, glänzende, orangerote Krystalltäfelchen; F. 212—216° unter Zers.; l. in W.; wl. in A.

Dipropylamidoacetal, $(C_3H_7)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, wird analog der Diäthylverb. beim achtstündigen Erhitzen von 50 g Dipropylamin mit 37,8 g Chloracetal auf 140 bis 150° gewonnen. Sich bald gelblich färbende, sll. Fl.; D^{15}. 0,857; Kp. 223°; scheidet sich beim Erwärmen der wss. Lsg. milchig aus; reduziert Ag-Lsg. in der Kälte wenig, in der Hitze stark, FEHLING'sche Lsg. gar nicht. — Das Chlorhydrat ist äußerst hygroskopisch, das Au-Salz ölig. — Pikrat, kleine, hellgelbe Krystalle; F. 47°; wl. in W.; l. in A., Ä., Bzl. — *Jodmethylat*, $(CH_3)(C_3H_7)_2N\cdot(J)\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, gelblichweiße Krystalle; F. 79—80°; l. in W., A., $CHCl_3$; unl. in Bzl. — Das sirupöse Jodpropylat wurde alsbald in den *salzsauren Dipropylamidoacetaldehyd*, $(C_3H_7)_2N\cdot CH_2\cdot CHO\cdot HCl$, vom F. 111—112° umgewandelt, dessen Au-Salz in strahlenförmigen Krystallen vom F. 73—74°, erhalten wurde, die wl. in k. W., leichter l. in A., Ä. sind u. beim Kochen mit W. zers. werden. — Pt-Salz, ölig. — Pikrat, hellgelbes Krystallpulver; F. 86°; wl. in W., leichter in A., Ä., Bzl. — Semicarbazon, $(C_3H_7)_2N\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Krystalle aus Ä.; F. 147°; l. in W., A., Ä.; wl. in Bzl., Lg. — *Tripropylacetaldehydammoniumchlorid*, $(C_3H_7)_3N\cdot(Cl)\cdot CH_2\cdot CHO$, federförmig angeordnete, dicke Blättchen; F. 95—96°; ll. in W., l. in A. — Au-Salz, gelbbraune, in W. wl., in A. leichter l. Krystalle; F. 135°. — Pt-Salz, $[(C_3H_7)_3N\cdot(Cl)\cdot CH_2\cdot CHO]_2\cdot PtCl_4 + 4H_2O$, rotbraune Nadeln, die bei 110° im Krystallw. erweichen und bei 180—183° unter Zers. schm.; l. in W., swl. in A., unl. in Ä. — *Propylbetaïn (Tripropylglykokoll)*, $(C_3H_7)_3.N\langle{CH_2 \atop O}\rangle CO$, äußerst hygroskopisch. — Chlorhydrat, $(C_3H_7)_3\cdot NCl\cdot CH_2\cdot COOH$, Nadeln; F. 184°; sll. in W., zl. in A., unl. in Ä. — Au-Salz, gelbe Nadeln aus A.; F. 116°; swl. in W., Ä.; l. in A. — Pt-Salz, $[(C_3H_7)_3\cdot NCl\cdot CH_2\cdot COOH]_2\cdot PtCl_4 + 2H_2O$, orangerote, hexagonale Krystalle; schm. bei 90—95° im Krystallw., werden dann wieder fest u. schm. zum zweiten Male oberhalb 150° unter Zers.; ll. in W., l. in A., unl. in Ä. — *Methylpropylamidoacetal*, $(CH_3)(C_3H_7)N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, leicht bewegliche, wasserhelle Fl.; Kp. 193—195°; in k. W. löslicher, als in warmem; reduziert Ag-Lösung in der Kälte langsam, in der Hitze schnell, FEHLING'sche Lsg. fast gar nicht. — Au-Salz, hellgelbe Nadeln; F. 38—39°; swl. in W., leichter in A., Ä. — Pikrat, hellgelbe Blättchen; F. 93°; swl. in W., leichter in A., Ä. — *Jodmethylat*, $(CH_3)_2\cdot(C_3H_7)\cdot N(J)\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, derbe, rechteckige, sehr zerfließliche Krystalle; leicht in *Dimethylamidoacetal*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, überführbar, das auch beim 15-stündigen Erhitzen von Chloracetal mit wss. Dimethylaminlsg. auf 100° entsteht. Leicht bewegliche, sich bald gelblich färbende Fl. von intensiv fischigem Geruch; D^7. 0,885; Kp. 170—171°; ll. in W. u. organischen Solventien; die wss. Lsg. trübt sich nicht beim Erwärmen; Ag-Lsg. wird in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. erst in der Wärme reduziert. — Au-Salz, glänzende, hellgelbe Blättchen; F. 78—79°; wl. in W., Ä., leichter in A. — Pt-Salz, orange, sternförmig angeordnete Nadeln; F. 92°; l. in W., swl. in A. — Pikrat, gelbe, in W., A., Ä., l. Nadeln, F. 80°. — *Dimethylamidoacetaldehyd*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CHO$. Chlorhydrat und Au-Salz konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — Pt-Salz, sternförmige Krystallnadeln; F. 121—122°; l. in W., swl. in A., unl. in Ä. — Pikrat, grünl. Nadeln oder Blättchen; F. 96°; l. in A.; wl. in W., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1504—14. 28/6. [Juni.] Chem. Inst. Rostock.) STELZNER.

Prinsen, *Die Zuckerarten des Zuckerrohres*. Bisher wurden im reifen Zuckerrohr teils nur Rohrzucker u. Dextrose, teils auch noch Lävulose gefunden. Vf fand alle drei Zuckerarten zugleich darin vor; im ganz jungen Rohr mit etwa 3,5% Gesamtzucker bestimmte er das Verhältnis wie 1:1:1, in den jungen Teilen des reiferen Rohres bei 17,3% Gesamtzucker wie 1:3:82 Lävulose : Dextrose : Saccharose. Der Lävulose-

gehalt des Zuckerrohres wird beim Reifen immer geringer und kann im ganz reifen Rohr völlig fehlen. (Chem.-Ztg. **20**. 721; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 11. 508.) PROSKAUER.

Friedrich Lippmann, *Eine Studie über die direkte Erzeugung von Glucose aus Rohmaterial.* Der Gedanke, Glucose direkt aus den stärkehaltigen Rohmaterialen, insbesondere der Kartoffel, mit Umgehung der Isolierung und Reinigung der Stärke zu gewinnen, hat zu mannichfachen Verss. Anregung gegeben, ohne daſs bisher das Problem praktisch gel. worden wäre. Vorausgesetzt, daſs ein so gewonnenes Prod. dem aus reiner Stärke erzeugten gleichwertig wäre, und die Kosten des Verf. die des bisher geübten nicht überstiegen, müſste die direkte Verarbeitung der Kartoffeln im Hinblick auf die Vereinfachung der Fabrikation und vor allem auf die höhere zu erwartende Ausbeute unbedingt vorteilhaft erscheinen.

Die älteren Methoden, welche das gedachte Ziel anstrebten (CADET DE GASSICOURT, ROBIQUET, PAYEN, LENORMAND, GOULSON, NASSE etc.) haben das Gemeinsame, daſs dünne zerkleinerte Kartoffeln direkt der Inversion unterworfen werden; hierbei erhielt man aber notwendigerweise einen durch fremde Substanzen (Proteïn, Fett, Cellulose etc.) stark verunreinigten Saft, welcher schwer zu verarbeiten war u. sowohl qualitativ als quantitativ eine minderwertige Glucose ergab. Die neueren Verff. suchten diesen Übelstand zu umgehen, indem man z. B. die Inversion in Konvertern mit oder ohne Druck durch einen Auslaugungsprozeſs ersetzte (Cords-Vineisel), wobei tiefergreifende Zerss. wohl vermieden wurden, und die Ausbeute nach den Angaben v. LIPPMANN's sich befriedigend gestaltete; die Qualität jedoch war auch hier infolge der mit in Lsg. übergehenden Salze, l. Eiweiſsstoffe etc. eine durchaus ungenügende, ein Miſsstand, der sich durch Behandlung des Rohprod. nach den in der Traubenzuckerindustrie üblichen Reinigungsverf. nur unvollkommen korrigieren lieſs. — Auf analoger Grundlage beruhen die Methoden von BONDONNEAU, dessen Hauptverdienst darin besteht, daſs er die Notwendigkeit erkannte, das Kartoffelreibsel vor der Inversion einer eingehenden Reinigung zu unterziehen (Franz. Pat. 236 223 vom 24. Febr. 1894). In diesem Sinne erstrebt er eine gründliche Auslaugung der l. Eiweiſsstoffe; um diese zu erreichen, wird das Reibsel zunächst möglichst fein zerkleinert u. dann mit angesäuertem W. in mit Auslaugevorrichtungen versehenen Filterpressen extrahiert. Der Säurezusatz dient dazu, die B. von unl. albuminphosphors. Kalk zu verhindern. Diese Operation wird event. wiederholt u. die Preſskuchen dann unter Druck invertiert. Die dickfl. M. wird schlieſslich in Filtern gepreſst und ausgelaugt und der Saft, um ihn zu konzentrieren, zu weiteren Auslaugungen verwendet. Einer „Desorganisation“ der Cellulose will der Erfinder dadurch entgegenwirken, daſs er den Druck vor Entleerung des Kochgefäſses ausläſst. Das starke Aufquellen der Cellulose, sowie die Färbung u. Verunreinigung des Saftes durch Einw. der S. wird hierdurch jedenfalls nicht verhindert, wenn auch das Verf. ein reineres Prod. erwarten läſst, als die älteren. — Dem Kochprozeſs u. der Einw. der S. wendet PIEPER sein Hauptaugenmerk zu; er teilt die Inversion in zwei getrennte Prozesse. Das abgewässerte Reibsel wird zunächst bei niedrigem Druck u. geringer Säuremenge bis zur Verflüssigung der Stärke gekocht, dann von den unl. Substanzen abfiltriert u. in einem Kochapp. vollständig invertiert. Dieses Verf. bedeutet einen entschiedenen Fortschritt, ohne doch eine vollständig genügende Reinigung des Saftes zu erreichen. — Auch LASSMANN teilt, ähnlich wie PIEPER, den Inversionsprozeſs in zwei Teile, nur daſs bei ihm der erste Teil der Verflüssigung der Stärke mittels Malz, d. h. bei niedriger Temperatur, vorgenommen wird.

Ist schon die direkte Verarbeitung der Kartoffel zu Glucose mit groſsen Schwierigkeiten verbunden, so gilt das erst recht von der Verarbeitung der Körnerfrüchte, welche Fremdstoffe in weit gröſserer Menge enthalten. Auf die einschlägigen Verff.

geht Vf. daher nicht näher ein, da er dieselben für aussichtslos hält. Dagegen würde ein Verf., das neben der Ausnutzung der gesamten in den Kartoffeln vorhandenen Stärke bei nicht zu grofsen Kosten ein vollwertiges Prod. liefern würde, der Glucoseindustrie u. speziell derjenigen Deutschlands, welche unter der anwachsenden Konkurrenz der amerikanischen Maisstärkeglucose immer mehr leidet, ihre Superiorität sichern. (Chem.-Ztg. **21**. 458—60. 9/6.) MEYER.

J. Dumont, *Über die Dialyse von Alkalihumaten.* Aus seinen Verss. folgert Vf., dafs die Humate in Wirklichkeit dialysierbar sind. Unter gewöhnlichen Verhältnissen durchdringen diese Verbb. schwer und sehr langsam die Pergamentmembran, vermindert man aber den Druck im Inneren des Dialysators und stellt auf diese Weise Bedingungen her, wie sie beim Übergang von Fll. aus einer Zelle in die andere stattfinden, so kann man eine Dialyse feststellen. Vf. teilt in einer Tabelle die Resultate einiger Versuche mit, bei welchen er die Dauer der Dialyse, den inneren Druck (685—700 mm) und die dialysierte Menge der Fl. bestimmte. Bei der Analyse der äufseren und inneren Fl. wurden folgende Werte erhalten:

	Innere Lsg.	Äufsere Lsg.
Trockensubstanz	0,236	0,272
Asche	0,138	0,075
Organ. und flüchtige Substanz .	0,098	0,197
Organ. Stickstoff	0,0033	0,005
Chlor	0,012	0,008
Eisen- und Aluminiumsesquioxyd	0,015	0,012
H_2SO_4	0,018	0,011
Kali	0,043	0,038

Die gel. Substanzen durchdringen also die Membran nicht in gleicher Weise. In der dialysierten Fl. sind mehr Mineralsubstanzen enthalten. Es scheint, dafs in dem durch Behandlung von Humuserde mit alkal. Lsgg. erhaltenen komplexen Gemisch eine Art Scheidung stattfindet. Wahrscheinlich enthält die Humussubstanz organische, stickstoffhaltige Verbb. im kolloidalen Zustand, welche mit krystalloiden Stickstoffverbb. vermischt sind, und welche durch die Dialyse von einander getrennt werden. — In den Aschen wurden geringe Mengen Kiesels., Kalk und Phosphors. aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1051—53. [10/5.*].) HESSE.

Armand Gautier, *Über die Rolle, welche die Humussubstanzen bei der Fruchtbarkeit des Bodens spielen.* Veranlafst durch die Arbeit von DUMONT (vgl. vorst. Ref.) erinnert Verf. an seine gemeinsam mit DROUIN veröffentlichten Arbb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 754. 863. 944. 1098. 1174. 1232. 1605. **113**. 820; C. **88**. 590. 591. 635. 636. 761. 977. **92**. I. 171). Die Fixierung des N durch den Boden, wenn er einzellige Organismen und stickstoffbindende Mikroben enthält, und die sekundäre Rolle, welche die Humussubstanzen hierbei spielen, erklärt sich sehr einfach Die Algen und stickstoffbindenden Mikroben finden in den Humussubstanzen und in den organischen Substanzen des Mistes eine ihre Entwickelung und deshalb lebhafte Funktionierung begünstigende Nahrung. In einem der organischen Substanz völlig beraubten Boden können die stickstoffbindenden Mikroben sich nicht genügend entwickeln und infolgedessen den Boden nicht fortdauernd an N bereichern. Vf. nimmt nicht an, dafs die Fruchtbarkeit des Bodens von der direkten Absorption von organischen Substanzen durch die Pflanzen herrührt. Das ist nicht die Haupterscheinung, durch welche die Humussubstanzen befruchtend auf die Ackererde einwirken, obgleich man a priori nicht leugnen kann, dafs einige Humussubstanzen direkt assimiliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1205—6. [31/5.*].) HESSE.

M. Kahan, *Zur Kenntnis des Diacetonalkamins.* Das durch Reduktion von oxalsaurem Diacetonamin, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$, nach HEINTZ (LIEBIG's Ann. 183. 290; C. 77. 83) erhältliche *Diacetonalkamin (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan)*, $CH_3(OH)CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$, hat Vf. in γ-Chlor-, bezw. Bromhexylamin und weiter in Derivate des Pentoxazolins und Penthiazolins übergeführt. — *Salzsaures γ-Chlorhexylamin (2-Methyl-2-amino-4-chlorpentan)*, $[(CH_3)_2\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3]\cdot HCl$, entsteht beim Erhitzen des Alkamins mit rauchender HCl auf 115—120°; es wurde in Form des Pikrats, $C_6H_{14}NCl\cdot C_6H_3N_3O_7$ (Krystalle aus verd. A.; F. 157°), analysiert. — *Bromwasserstoffsaures γ-Bromhexylamin (2-Methyl-2-amino-4-brompentan)*, $[(CH_3)_2\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3]\cdot HBr$, bildet sich analog bei Anwendung von bei 0° gesättigter HBr-S. (4—5 Stdn.; 100°). Krystalle aus wasserfreiem Amylalkohol oder Bzl.; F. 160—161°; sll. in W., A., Ä. — Pikrat, $C_6H_{14}NBr\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen aus h. W.; F. ca. 157°. — Schüttelt man die wss. Lsg. des Bromhydrats mit Benzoylchlorid und fügt unter Kühlung allmählich 3 Mol. KOH hinzu, so fällt zunächst *Bromhexylbenzamid* (I.) in weißen Krystallen aus, welches sich beim Durchleiten von Dampf in *μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpentoxazolin* (II.) umwandelt, im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot Br \\ (H_3C)_2\cdot \dot{C}\cdot NH_2 \end{matrix} + ClCO\cdot C_6H_5 + KOH =$$

I.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot Br \\ (H_3C)_2\cdot \dot{C}\cdot NH\cdot COC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} KCl \\ H_2O \end{matrix}.$$

II.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot Br \\ (H_3C)_2\cdot \dot{C}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O \\ (H_3C)_2\cdot \dot{C}\text{——}N\text{==}\dot{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix} + HBr.$$

Das Pentoxazolin (blätterige, weiße Krystalle; F. 32°) riecht charakteristisch u. ist stark basisch. — Pikrat, $C_{12}H_{17}NO\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schief abgeschnittene Säulen aus A.; F. 162,5—164°. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}NO)_2\cdot H_2PtCl_6$. Rötliche, in W. wl. Blättchen. — *μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin* (III.). Beim zweistünd. Erhitzen von Bromhexylaminbromhydrat mit Thiobenzamid auf 118—127° entsteht es nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot Br \\ (CH_3)_2\cdot \dot{C}\cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ HN:\dot{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix} =$$

III.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S \\ \dot{C}(CH_3)_2\text{—}N\text{==}\dot{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HBr \\ NH_3 \end{matrix}.$$

Rhombische Tafeln; F. 34°; riecht dem Pentoxazolin ähnlich und ist eine starke Base. — Pikrat, $C_{12}H_{17}NS\cdot C_6H_3N_3O_7$. Langgestreckte, gelbe Rhomboëder aus 60%ig. A.; F. 152°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}NS)_2\cdot H_2PtCl_6$. Hellrot, wl. in W.; zers. bei 223°. — *μ-Merkapto-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin* (IV.) entsteht bei Einw. von 2 Mol. dreifachnormaler NaOH auf Bromhexylaminbromhydrat u. CS_2. Farblose, derbe Säulen aus viel $CH_3\cdot OH$; F. 180°; unl. in verd. HCl, ll. in fixen Alkalien, h. A.; wl. in h. W. — *Methyläther* (V.) wird aus dem Merkaptan u. Na-Methylat in $CH_3\cdot OH$-Lsg. dargestellt. Stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruch; $Kp_{761,5}$. 240°. — Pikrat, $C_8H_{15}S_2N\cdot C_6H_3N_3O_7$. Krystallisiert gut und schmilzt bei ca. 131°. — Pt-Salz, $(C_8H_{15}S_2N)_2\cdot H_2PtCl_6$. Rote, in W. wl. Kryställchen; zers. bei 190°. — *Amidohexansulfosäure (2-Methyl-2-amido-4-methyl-4-pentansulfosäure,*

$(CH_3)_2\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. Bildet sich beim Durchleiten von Cl durch die h. wss. Suspension des *μ*-Merkapto-*α*-dimethyl-*γ*-methylpenthiazolins. Feine Kryställchen aus A. + Ä., schm. noch nicht bei 310°, färbt sich jedoch schon unterhalb dieser Temperatur dunkel.

IV.
$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S$
$(CH_3)_2\cdot\dot{C}$——N═══$\dot{C}\cdot SH$

V.
$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S$
$(CH_3)_2\cdot\dot{C}$——N═══$\dot{C}\cdot SCH_3$

Die Kondensation des Diacetonalkamins (*γ*-Oxyhexylamins) mit Senfölen zu Thioharnstoffen, die beim Erhitzen mit HCl in Penthiazolderivate (Hexylen-*ψ*-thioharnstoffe) übergehen, gelingt leicht beim Erhitzen der Komponenten miteinander. — *Oxyhexylphenylthioharnstoff* (VI.), aus Diacetonalkamin und Phenylsenföl. Weiße Krystalle aus A.; F. 163—164°; geht beim $2^1/_2$-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 100° in *N-Phenylhexylen-ψ-thioharnstoff* über (weiße Krystalle aus verd. A.; F. ca. 147—148°; reagiert basisch und besitzt ein krystallisiertes Pikrat u. Chloroplatinat, $(C_{13}H_{18}N_2S)_2\cdot H_2PtCl_6$, das rotgelb und in W. wl. ist u. bei 202° sich zers.). Dem *ψ*-Thioharnstoff dürfte nach Analogie mit Beobachtungen von Prager (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2991; C. **90**. I. 35) die Konstitution VII. zukommen.

VI.
$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$
$\dot{C}(CH_3)_2\cdot NH\cdot CS\cdot NHC_6H_5$

VII.
$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S$
$\dot{C}(CH_3)_2$——N═$\dot{C}\cdot NHC_6H_5$

Oxyhexyläthylthioharnstoff (VIII.). In h. A., Bzl., Essigester ll., in W. wl. Krystalle; vom F. 198,5°. — *N-Äthylhexylen-ψ-thioharnstoff* (IX.), wurde ebenso wie sein

VIII.
$CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)\cdot OH$
$\dot{C}(CH_3)_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$

IX.
$CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S$
$\dot{C}(CH_3)_2$——N═$\dot{C}\cdot NH\cdot C_2H_5$

Chlorhydrat, nur als Sirup erhalten. Das Bromhydrat krystallisiert und ist sll. — Pikrat, $C_9H_{18}N_2S\cdot C_6H_3N_3O_7$. Krystalle aus verd. A.; F. ca. 156—157°. — Chloroplatinat, $(C_9H_{18}N_2S)_2\cdot H_2PtCl_6$. Braungelbe, in W. wl. Krystalle; schwärzt sich bei 178° und zers. sich völlig bei 190—191°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1318—26. 14/6. [29/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

L. Knorr, *Berichtigung*. In seinen kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 909 bis 927; C. **97**. 1154—55) erschienenen Mitteilungen über *Äthanol-*, *Diäthanol-* und *Triäthanolamin* hatte Vf. falsch berechnete Werte für die *Moleculardispersionen* der drei Basen angegeben. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten der jetzt publizierten Zahlen angeführt:

	t	D^t_4	n_{Na}	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$
Äthanolamin . . .	20	1,0220	1,4539	0,2649	16,16	0,41
Diäthanolamin. . .	20	1,0966	1,4776	0,2570	27,08	0,67
Triäthanolamin . .	20	1,1242	1,4852	0,2550	38,00	1,07

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1492. 28/6. [10/6.] Chem. Inst. Jena.) Stelzner.

N. Orloff, *Zur Technik der Hydroproteolyse und Isolierung von Amidosäuren*. Die Trennung der Amidoss. aus den Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper hat große Schwierigkeiten, da sowohl die SS. selbst, als ihre Kupfersalze sehr ähnliche Löslich-

keitsverhältnisse haben. Es werden deshalb gewifs häufig einzelne Amidosäuren bei Unters. der Zersetzungsprodd. übersehen. Während ferner ein gröfserer Teil der künstlichen und darstellbaren Zersetzungsprodd. des Eiweifses in den Pflanzen aufgefunden worden sind, sind einige Amidoss., wie Glykokoll und Alanin, hier nie beobachtet worden, möglicherweise, weil die Isolierung dieser Amidoss. nicht gelang. Von Verss., Amidosäuren als Derivate abzuscheiden, seien die von Ch. S. Fischer (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 164; C. **94**. I. 1013) erwähnt, welcher das Glykokoll durch Benzoylierung in Hippurs. überführt u. als solche bestimmt. Ebenso hat Drechsel durch Benzoylierung Diamidoss., wie Lysin, abgeschieden.

Vf. findet zur Trennung der Amidos. die Nickelsalze derselben geeignet und beschreibt folgende: *Nickelsalz des Alanins*, $(C_3H_7NO_2)_2Ni \cdot 4H_2O$, durch $^1/_2$—1-stündiges Kochen einer wss. Lsg. von Alanin mit etwas überschüssigem Nickelcarbonat. Blaue Krystalle, welche ihr Krystallwasser bei 108—110° verlieren. Das Nickel wird durch Glühen des Salzes und Abrauchen des Glührückstandes mit Salpeters. bestimmt. In 100 Teilen konz. wss. Lsg. sind 0,76 Teile wasserfreies Salz enthalten. — *Nickelsalz des Glykokolls*, $(C_2H_4NO_2)_2Ni \cdot 2H_2O$, analog wie das Nickelsalz des Alanins dargestellt, krystallisiert beim Erkalten der konz. h. wss. Lsg. In 100 Teilen wss. Lsg. von gewöhnlicher Temperatur sind 3,35 g des Nickelsalzes gelöst. Sowohl das Glykokoll-, als Alaninnickelsalz lösen sich in h. W. leicht. — Leucin bildet beim Kochen mit Nickelcarbonat oder Nickelhydroxydul kein Nickelsalz, nach Vf. wahrscheinlich wegen des wenig ausgeprägten, sauren Charakters des Leucins und der schwach basischen Eigenschaften des Nickeloxyduls. Asparagin giebt ein leicht lösliches, nicht krystallisierendes Nickelsalz. Im allgemeinen geben diejenigen Amidoss., deren Kupfersalze ll. sind, und die selbst schwer krystallisieren, gut krystallisierende Nickelsalze. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 285—89. 11/5. Kasan. Pharmazeut. Lab. der Universität.)

Siegfried.

N. Orloff, *Zur Technik der Hydroproteolyse und Isolierung der Amidosäuren.* (Schlufs.) (Vergl. vorst. Ref.) Vf. zersetzt Gelatine und Eiweifskörper durch $^1/_2$- bis 2-stündiges Erhitzen mit 50—80%ig. Schwefels. Nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen ist aus dem Reaktionsgemisch Tyrosin, Glykokoll und Leucin isolierbar. Die Menge des Tyrosins und Glykokolls nimmt bei längerem Erhitzen ab, die des Leucins bleibt konstant. Vf. empfiehlt die Zers. durch Erhitzen („die Temperatur war unter dem Siedepunkte") mit 50—80%ig. Schwefels, namentlich zur Darst. des *Leucins*. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 301—3. 18/5. Kasan. Pharm. Lab.) Siegfried.

F. D. Chattaway u. **H. P. Stevens**, *Die Hydrolyse der Perthiocyanwasserstoffsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 178. 87—88, s. C. **97**. I. 1092.) Zur Darst. der Perthiocyanwasserstoffs. fügt man zu einer Lsg. von 100 Teilen Rhodankalium in 60 Teilen W. 100 Teile Schwefels., D. 1,44 unter Abkühlung. Die Lsg. bleibt einige Sekunden klar, scheidet dann Kaliumsulfatkrystalle aus u. wird nach einigen Minuten gelb, zuletzt orangefarben, indem sich die zuerst entbundene Rhodanwasserstoffs. in *Perthiocyanwasserstoffsäure*, $H_2N_2C_2S_3$, verwandelt. Die Umwandlung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3HNCS = H_2N_2C_2S_3 + HCN.$$

Der Cyanwasserstoff wird zum gröfsten Teil in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Daneben treten als Prodd. sekundärer Rkk. Kohlenstoffoxysulfid und Schwefelwasserstoff auf. Die Mutterlauge von den Krystallen giebt auf Zusatz von Schwefels. neue Mengen Perthiocyanwasserstoffs. Man reinigt die S. am besten durch Umkrystallisation aus h. Wasser, aus welchem sie in langen, dünnen, orangegelben Krystallen sich ausscheidet. In k. Wasser ist die S. fast unl. Da sie sich auch in anderen Fll. schwer löst, konnte das Molekulargewicht nicht festgestellt werden; die

Vff. glauben, dafs es gröfser ist, als die empirische Formel angiebt. Über die Einw. von W. bei 200° und von konz. Schwefels. auf die S. ist früher berichtet worden. Der Oxydation der S. geht wahrscheinlich eine Hydrolyse voran, doch sind die Prodd. der letzteren leichter oxydierbar, als die S., so dafs sie nicht isoliert werden konnten. Der Gesamtverbrauch an Permanganat entspricht der Gleichung:

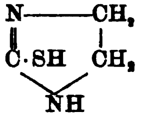
$$H_2N_2C_2S_2 + 14O + 2H_2O = 2CO_2 + 3H_2SO_4 + N_2.$$

(J. Chem. Soc. London **71**. 607—13. Juni.) Bodländer.

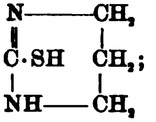
H. Schiff u. **A. Ostrogovich**, *Uramide, Urethane und Oxamäthane der p- und m-Phenylendiamine.* (Gaz. chim. ital. **27**. I. 441—59. — C. **97**. I. 89.) Fromm.

Karl Goldschmidt, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff.* In saurer Lsg. entsteht aus Formaldehyd und Harnstoff ein Körper $C_5H_{10}N_4O_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2438) (**97**. I. 33). — Beim 24-stündigen Kochen von Harnstoff mit überschüssigem 40%ig. Formaldehyd in alkal. Lsg. bildet sich ein in h. W. l. Nd., der aus der wss. Lsg. mit A. gallertartig gefällt wird, mit Mineralss. und bei längerem Kochen mit W. und auch allmählich an der Luft Formaldehyd abspaltet. Zus.: $C_3N_2O_3H_8 = CO<^{NHCH_2OH}_{NHCH_2OH}$. Scheint bei mehrfachem Umkrystallisieren aus W. sich unter Wasserabspaltung zu kondensieren. — In neutraler Lsg. wird neben dem oben erwähnten noch ein in W. unl. Körper $C_5N_4H_{12}O_4$ erhalten. Die nicht sehr genauen Analysenresultate zeigen jedenfalls, dafs aus Harnstoff u. Formaldehyd nicht einfach Methylenharnstoff entsteht, wie Tollens annimmt. (Chem.-Ztg. **21**. 460. 9/6.) Meyer.

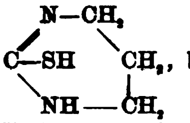
Walter Schacht, *Äthylen- und Trimethylenharnstoff.* Vf. kam durch das Verhalten der beiden Harnstoffe gegen Alkyljodüre zu der Ansicht, dafs sie unsymmetrisch konstituiert sind:



und



dagegen war eine Umlagerung in ψ-Thioharnstoffe analog wie beim Thiosinamin durch konz. Salzs. und konz. Schwefels. nicht zu erreichen. — Metallsalzverb. des Äthylenthioharnstoffs, $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$, glänzende, weifse Nadeln oder Stäbchen, durch $AuCl_3$ erhalten. $(C_3H_6N_2S)_2AuO(NO_2)_3C_6H_2$, aus dem vorigen durch Pikrins. $(C_3H_6N_2S)_3AgCl$, glänzende, silberweifse Nadeln. $(C_3H_6N_2S)_3Cu_2Cl_2$, glasartige, fast weifse M., durch $CuCl_2$ gewonnen. $(C_3H_6N_2S)_2Hg(CN)_2$, glänzende, farblose Krystalle, zers. sich bei 100°. Durch Einw. von Jodalkyl auf die Metallsalzverb. u. den freien Harnstoff werden identische Verbb. erhalten. Der an Schwefel gebundene Wasserstoff scheint sich durch regulinische Metalle (Hg, Ag, Cu) direkt ersetzen zu lassen. — *Äthylenthioharnstoffmethyljodid*, $C_3H_6N_2S \cdot CH_3J$, aus den Komponenten bei 100° unter Druck gewonnen. Wasserhelle, sechsseitige Säulen; F. 145°; ll. in W. u. A., unl. in Chlf. — $C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl$, rhombische, luftbeständige Krystalle; F. 92°; giebt ein in glänzenden, gelben Nadeln krystallis. Pikrat, F. 180°. $(C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, kleine, rote Krystalle, F. 178°. $C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, feine, rote Nadeln, F. 194°. — *Äthylenthioharnstoffäthyljodid*, $C_3H_6N_2S \cdot C_2H_5J$. Darst. wie oben, krystallisiert viel schwerer. Krystalle durch Ä. gefällt; F. ungef. 157°. $(C_3H_6N_2S \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, kleine, rechteckige Krystalle; F. 174°. $C_3H_6N_2S \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$, Nadeln; F. 142°. *Verbindung* $(C_3H_6N_2S)_2 \cdot C_2H_4Br_2$, aus Äthylenthioharnstoff und Äthylenbromid unter Druck bei 100° erhalten. Braune, durchsichtige Nadeln, giebt mit Pikrins. einen Nd. $(C_3H_6N_2S)_2 : C_2H_4Cl_2 \cdot (AuCl_3)_2$, amorpher Nd. — $(C_3H_6N_2S)_2 : C_2H_4Cl_2 : PtCl_4$, amorpher, brauner Nd.

Trimethylenthioharnstoff, $C_4H_8N_2S$ = , bildet sich aus Trimethylendiamin beim Behandeln mit CS_2 und Kochen des gebildeten Trimethylendiaminsulfocarbonates mit W. Feine Nadeln aus Chlf. oder rhombische Krystalle aus W.; F. 207°; ll. in A. Reagiert neutral, giebt keine Salze, addiert aber Metallsalze und Alkyljodide; rauchende Salzs. u. konz. Schwefels. wirken zersetzend, aber nicht umlagernd. $(C_4H_8N_2S)_2 \cdot (HgCl_2)_2$, kleine, weiße Nadeln. $(C_4H_8N_2S)_2 \cdot Hg(CN)_2$, warzenförmige, weiße Krystalle. $(C_4H_8N_2S)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, glasartige, schwach bläuliche Masse. $(C_4H_8N_2S) \cdot AgNO_3$, wasserhelle Nadeln; giebt ein Pikrat. $(C_4H_8N_2S)_3AgCl$, kleine, helle Nadeln oder größere, flache Krystalle. $(C_4H_8N_2S)_2 \cdot PtCl_4$, dunkelgelber Nd. $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$, glänzende, farblose Nadeln. (Inaug.-Diss. **1897**. Marburg. Pharm.-chem. Lab.) RASSOW.

Augustus Edward Dixon, *Halogensubstituierte Säurethiocarbimide und ihre Derivate, ein Beitrag zur Chemie der Thiohydantoine.* (J. Chem. Soc. London **71**. 617—41. — C. **97**. I. 469.) BODLÄNDER.

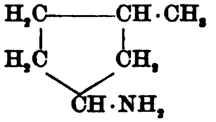
Gustav Buchböck, *Über das Molekulargewicht des Ferrocyanäthyls.* Die kryoskopische Unters. der wss. Lsg. des Ferrocyanäthyls ergab für diese Verb. das einfache, der Formel $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$ entsprechende Molekulargewicht, woraus allgemein hervorgeht, daß die Formeln der Ferroverbb. einfach zu schreiben sind. (Z. physik. Ch. **23**. 157—58. 11/6. Budapest.) BODLÄNDER.

W. Markownikoff, *Bemerkungen zu Zelinsky's „Untersuchungen in der Hexamethylenreihe“.* Anläßlich der letzten Publikation von ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 387; C. **97**. I. 637), hebt MARKOWNIKOFF hervor, daß ZELINSKY die von ihm und auch die von KIJNER erhaltenen, in der chemischen Abteilung „der Moskauer Gesellschaft der Freunde der Naturwissenschaft“ vorgetragenen und im Journ. russ. phys.-chem. Ges. veröffentlichten Resultate nicht genügend berücksichtigt hat, und betont, daß KIJNER und er schon vor ZELINSKY die Identität des Hexahydrobenzols und Methylpentamethylens nachgewiesen und auf die Bedeutung aufmerksam gemacht haben, welche die Bestimmung der D. von Fll. für die Erkenntnis der Konstitution derselben besitzen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1211—14. 14/6. [14/4.] Moskau.) STELZNER.

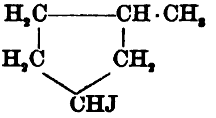
W. Markownikoff, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyklische Verbindungen bei hoher Temperatur.* Die in der Überschrift genannte Rk. beschränkt sich meist nicht auf Anlagerung von H an die aromatischen Kerne oder auf den Ersatz von OH, bezw. Halogenen durch H, sondern wird oft — ähnlich wie die Einw. von konz. H_2SO_4 oder besonders von $AlCl_3$ — begleitet von Umlagerungen (Verschiebung von Methylgruppen, Umwandlung von höhergliederigen Ringen in niedrigergliederige etc.) u. Absprengung von C-Atomen, wie an folgenden Beispielen gezeigt wird: *Pinen*, $C_{10}H_{16}$, giebt, mit konz. HJ auf 260—280° erhitzt, neben isomeren KW-stoffen, $C_{10}H_{20}$, auch Toluol, *Camphercymol*, $C_{10}H_{14}$, liefert schon bei 170°, neben anderen Produkten Toluol und Propan (?) (ORLOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1888**. 45). — *Triphenylmethan*, $CH(C_6H_5)_3$ (bei 280°), ergab Benzol, Toluol und Hydroprodd. derselben. — *Campher*, $C_{10}H_{16}O$, lieferte mit HJ (D. 1,7) bei 200° Methyl-, Isopropyl- und höhere Alkyljodide, aromatische KW-stoffe und Naphtene, C_nH_{2n} (M. GORBENKO). — *Suberyljodid*, $C_7H_{13}J$, änderte, mit konz. HJ auf 250° erhitzt, völlig seine Struktur; es wurde statt in Suberan (Cykloheptamethylen), wie zu erwarten war, in „Hexahydrotoluol“ übergeführt (vgl. J. pr. Chem. **46**. 104; **49**.

430; C. **93**. II. 859; **94**. I. 459). — *Toluol* (nach Vf. und H. Karpowitsch) ergab, je nach den Versuchsbedingungen etwas verschiedene Mengen von unverändertem $C_6H_5 \cdot CH_3$, *Methylhexamethylen*, $C_6H_{11} \cdot CH_3$ (D^{20}_0. 0,7571; vgl. Lossen u. Zander, Liebig's Ann. **225**. 109; C. **84**. 883) und — durch Umwandlung von 6-Ringen in 5-Ringe entstanden — *Dimethylpentamethylen*, $C_5H_8(CH_3)_2$ (s. u.), und *Methylpentamethylen*, $C_5H_9 \cdot CH_3$. — Das Derivat eines 7-Ringes *Heptanaphtenchlorid*, $C_7H_{13}Cl$ (Kp. 157—159°; aus Heptanaphten vom Kp. 100—102° dargestellt), lieferte, mehrere Stunden mit HJ (D. 1,96) auf 235—250° erhitzt, neben Toluol und höher sd. Kondensationsprodd. *Hexahydrotoluol*, $C_6H_{11} \cdot CH_3$ (D^{20}_0. 0,743, D^0_0. 0,7623; Kp. 100 bis 102°), und, durch Umlagerung aus letzterem entstanden, *Dimethylpentamethylen*, $C_5H_8(CH_3)_2$ (D^{20}_0. 0,7561, D^0_0. 0,7763; Kp. 92—94°; vergl. Zelinsky und Rudsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 403; C. **96**. I. 745). — Die drei *Xylole*, $C_6H_4(CH_3)_2$, wurden (nach Verss. des Vf.'s mit Retzoff u. Kraschenninnikoff) durch gesättigte HJ-S. bei 265—280° in Gemenge von Methylcyklohexan und methylierten Pentamethylenen übergeführt, neben welchen bei allen dreien Toluol, bei m- und p-Xylol auch Benzol auftrat. Das Hauptprodd. der Reduktion von o- und m-Xylol war ein KW-stoff (D^{20}_0. 0,7606, D^0_0. 0,7763; Kp. 118—120°), welcher in seinen Eigenschaften nur geringe Abweichungen zeigte von dem aus *m-Dimethylhexamethylenjodid*, $C_6H_9J \cdot (CH_3)_2$, mit Zn + HCl, bezw. aus *m-Dimethylcyklohexanchlorid*, $C_6H_9Cl(CH_3)_2$ (Kp. 173—175°), durch 10-stünd. Erhitzen mit HJ (D. 1,96) auf 250—260° erhaltenen *m-Dimethylcyklohexan*, $C_6H_{10}(CH_3)_2$ (D^0_0. gef. 0,7689, bezw. 0,7737, D^{20}_0. 0,7587; Kp_{738}. 118—119°. — Komplizierte Rkk. wurden auch von Konowaloff (Diss. 1889. 119) beim Pseudocumol und von Tschitschibabin (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 41; C. **94**. I. 1028) beim normalen Propylbenzol beobachtet. — Über die Einw. von HJ auf *Chlor-* und *Aminohexanaphten* (vgl. das folgende Ref.). — Bei Derivaten des 5-Ringes Cyklopentan verlief die Einw. von HJ bei hohen Temperaturen sehr verschieden: *β-Amidomethylpentamethylen* (I.) und das entsprechende *β-Jodmethylpentamethylen* (II.) gaben bei höchstens 250°, außer geringen Mengen von Konden-

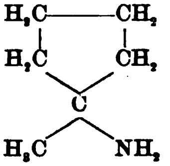
I.



II.



III.

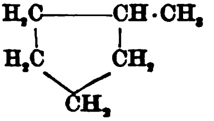


sationsprodd., ganz normal *Methylpentamethylen*, $C_5H_9 \cdot CH_3$, das *tertiäre Amidomethylpentamethylen* (III.) erlitt dagegen Aufsprengung des Ringes u. ging in Verbb. mit offener Kette über, während *Joddimethylpentamethylen*, $C_5H_7J(CH_3)_2$, nach Zelinsky und Rudsky (l. c.) neben m-Dimethylpentamethylen (s. o.) ein zwischen 92 u. 250° sd. Gemisch ganz verschiedenartiger KW-stoffe entstehen ließ. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1214—21. 14/6. [14/4.] Moskau.) Stelzner.

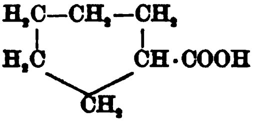
W. Markownikoff, *Über Methylcyklopentane verschiedenen Ursprungs und einige ihrer Derivate.* Über *Methylcyklopentan* (I.) lagen bisher nur wenige Angaben von Freer und Perkin jun. (J. Chem. Soc. London **53**. 214; C. **88**. 463) vor; Vf. hat deshalb die Darst. des reinen KW-stoffes aus folgenden Materialien unternommen: 1. Aus der S. $C_6H_{11} \cdot COOH$ von Aschan (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 871; C. **90**. I. 898; vgl. unten). — 2. Aus KW-stoffen vom Kp. ca. 70° der kaukasischen Naphta und 3. aus Hexamethylenderivaten. — Zu 1. teilt Vf. bisher nur mit, daß die S. $C_6H_{11} \cdot COOH$, welche Aschan anfänglich für *Hexahydrobenzoësäure* (II.) hielt, eine Methylpentamethylencarbonsäure, $CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot COOH$, ist, da sie, durch Ersatz von

—COOH durch —NH_2, sich in ein *Amidomethylpentamethylen*, $CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot NH_2$, überführen liefs, welches identisch war mit dem weiter unten beschriebenen sekundären Amin aus Methylpentamethylen aus kaukasischer Naphta; die S. ist möglicherweise stereoisomer mit der von PERKIN jun. und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 779; J. Chem. Soc. London **53**. 194; C. **88**. 464. 849) beschriebenen 1,2-Methylpentamethylencarbons. (III.). Die Überführung der S. in den KW-stoff giebt Vf. noch

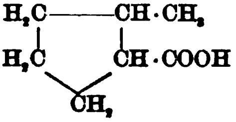
I.



II.



III.



nicht an. — 2. Neben der vom Vf. und KONOWALOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1234; C. **95**. II. 82) beschriebenen tertiären Nitroverb. liefs sich aus den Nitrierungsprodd. der KW-stoffe vom Kp. ca. 70° der kaukasischen Naphta auch ein *sekundäres Nitromethylcyklopentan*, $CH_3(C_5H_8)NO_2$, isolieren, welches zu einem *sekundären Amidomethylcyklopentan*, $CH_3 \cdot (C_5H_8) \cdot NH_2$ ($D^0{}_0$. 0,8179, $D^{20}{}_0$. 0,8006; Kp. 120—121°), reduziert wurde. Das Chlorhydrat dieses Amins trocknet zu einer vaselinartigen M. ein; das Pt-Salz, $(C_6H_{11}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, bildet dunkelgelbe, mikroskopische Nädelchen, zers. sich beim Schm. u. ist wl. in A., zll. in W.; das Au-Salz, $C_6H_{11} \cdot NH_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$ (?), krystallisiert aus W. in blafsgelben, glänzenden Blättchen, die ll. in A., Ä. sind. Das gleiche Amin läfst sich aus der ASCHAN'schen S. $C_6H_{11} \cdot COOH$ durch Überführung in das Amid und Abspaltung von CO aus letzterem gewinnen, wodurch die S. als Derivat des Pentamethylens erkennbar wurde. — 3. Aus *Amido-* u. *Chlorcyklohexanen* bildet sich Methylcyklopentan beim Erhitzen mit verd. HJ auf ca. 250°; der bereits von KIJNER (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1894**. 375) vermutete, hier experimentell nachgewiesene Übergang von Derivaten des Cyklohexans in solche des Methylcyklopentans:

findet nicht statt, wenn man z. B. Amidohexanaphten mit konz. HCl auf 250° oder Chlorcyklohexan in einer CO_2-Atmosphäre 14 Stunden auf 250—270° erhitzt. In ersterem Falle entstand lediglich salzsaures Amidohexamethylen (F. 197°); in letzterem war der gröfsere Teil des Chlorides unverändert geblieben u. nur wenig eines Naphtylens, C_6H_{10}, durch Abspaltung von HCl entstanden.

Auf die eine oder andere Weise gewonnenes reines *Methylcyklopentan* (I.) ($D^0{}_0$. gef. 0,768 29, 0,766 41, 0,766 15; $D^{20}{}_0$. 0,7508; Kp_{755}. 71—72°; vgl. auch MARKOWNIKOFF, KONOWALOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 125. II.), das Vf. auch aus dem *β-Jodmethylcyklopentan*, $C_5H_8J \cdot CH_3$ (Kp. 177—179°), mittels des Zn-Cu-Paares darstellen konnte, riecht benzinartig, färbt sich mit Br-Dämpfen, wird von einer Mischung von H_2SO_4 und HNO_3 auch beim Erwärmen schwer, von roter HNO_3 dagegen heftig angegriffen und giebt mit verd. Salpeters. (D. 1,075) auf 115—120° erhitzt, neben noch nicht untersuchten zweibasischen SS., ein tertiäres Nitroprodukt. Mit Br + $AlCl_3$ liefert es ein krystallisiertes, doch unbeständiges *Heptabrommethylcyklopentan*, $C_6H_5Br_7$ (F. 124—125°), das KIJNER auch aus „Hexahydrobenzol", der Vf. aus Hexanaphten, bezw. Hexamethylen bereits dargestellt hat, und welches mithin als weiteres Beispiel für die Isomerisation von Hexamethylen- zu Methylpentamethylenkörpern gelten kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1222—26. 14/6. [14/4.] Moskau.) STELZNER.

Heinrich Biltz, *Über phenylierte Äthan- und Äthylenderivate*. Vf. bringt eine ausführliche Beschreibung der bei der Behandlung von Chloral mit Benzol und Aluminiumchlorid auftretenden Prodd. und ihrer Derivate. Der Reaktionsverlauf und die dabei entstehenden Substanzen sind bereits beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1952; C. **93**. II. 804), neu sind die Derivv. dieser Prodd.:

Tetra-p-nitrotetraphenyläthan, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2 : CH \cdot CH : (C_6H_4NO_2)_2$, entsteht aus Tetraphenyläthan durch rauchende HNO_3 am besten bei 30—40°. Krystallisiert aus Anilin (verd. Lsg.) mit 4 Mol. Anilin rhomboedrisch oder anilinfrei in monoklinen Nadeln, aus Nitrobenzol in triklinen Säulen (Deeke); F. 337,5—338,5° (korr.); unl. in A. Gegen konz. Schwefels. u. rauchende Salpeters. sehr beständig; konz. H_2SO_4 + Chroms. liefert Di-p-dinitrobenzophenon. Durch Zinn und Salzs. entsteht *Tetraamidotetraphenyläthan*, $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 : CH \cdot CH : (C_6H_4NH_2)_2$; monokline, braune Prismen aus A.; F. 272° (korr.). Das Chlorhydrat krystallisiert nicht. $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_4 \cdot C_2H_2 \cdot SnCl_4$, schöne Nädelchen aus W. *Tetraacetyltetraamidotetraphenyläthan*, $(CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3)$, kleine, farblose Krystalle aus verdünntem Eg.; F. 336—337° (korr.). Tetraamidotetraphenyläthan giebt substantive Azofarbstoffe.

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2 : C : C : (C_6H_5)_2$, entsteht in geringer Menge bei der Chloral-Benzol-Aluminiumchloridrk. (s. die vorläufige Mitteilung). Tafelförmige, stark lichtbrechende Krystalle aus Bzl. + A.; F. 221° (unkorr.); 223,5—224,5° (korr.). Addiert kein Brom, giebt aber ein charakteristisches Tetrabromsubstitutionsprodukt; läfst sich nicht reduzieren.

Tetra-p-bromtetraphenyläthylen, $(BrC_6H_4)_2 : C : C : (C_6H_4Br)_2$, bildet sich aus dem KW-stoff durch Brom bei Wasserbadtemperatur. Lange Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff + A.; F. 248—249° (unkorr.), 253—256° (korr.); sll. in CCl_4 und in Bzl.; wl. in Eg., unl. in A. Durch Chroms. wird es quantitativ in Di-p-brombenzophenon verwandelt. — *Tetranitrotetraphenyläthylen*, $(NO_2C_6H_4)_2 : C : C : (C_6H_4NO_2)_2$. B. aus Tetraphenyläthylen durch HNO_3 (D. 1,46) bei 0—5°. Gelbliche Flocken; F. ca. 100°; läfst sich nicht umkrystallisieren; sll. in Bzl. und Nitrobenzol, weniger in Eg. u. A., kl. in Ä. und Lg. Durch Oxydation mit Chroms. in Eg. entsteht bei 90° ein Gemisch von Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd und Tetranitrophenyläthylendioxyd bei höherer Temperatur nur die letztere Verb. — *Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd*,

$$(NO_2 \cdot C_6H_4)_2 : C \overset{O}{\frown} C : (C_6H_4NO_2)_2$$

. Lange, trikline Nadeln aus Eg.; F. 298—299° (korr.); wl. in h. Eg., kl. in k. Eg. Addiert weder Essigsäureanhydrid, noch NH_3. Durch Einw. von rauchender HNO_3 auf Tetraphenyläthylenoxyd entsteht ein Tetranitroprod., das aber wahrscheinlich ein Derivat des β-Benzpinakolins ist: *Tetranitro-β-benzpinakolin*, $(C_6H_4NO_2)_3 \cdot C \cdot CO(C_6H_4NO_2)$, B. aus β-Benzpinakolin und wahrscheinlich auch aus α-Benzpinakolin durch rauchende HNO_3. Läfst sich nicht krystallisieren, F. ca. 100—150°. Durch Alkali in alkoh. Lsg. entsteht eine tief violette Färbung, die bald braun wird. — *Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd*:

$$\begin{array}{ccc} & O\text{———}O & \\ (C_6H_4NO_2)_2 \cdot & \dot{C}\text{———}\dot{C} & (C_6H_4NO_2)_2 \end{array} \quad (?).$$

B. s. oben. Kleine, stark glänzende Blättchen aus Eg.; F. 183° (unkorr.); l. in Chlf., ll. in Essigester, zl. in h. Eg., swl. in k. Eg. Löst sich in konz. H_2SO_4 unter Zers.; läfst sich nicht aus dem Äthylenoxyd durch Oxydation gewinnen.

Der Beweis, dafs die schon in der ersten Mitteilung als *Triphenylvinylalkohol*, $(C_6H_5)_2 : C : C(OH)C_6H_5$, angesprochene Verb. wirklich eine Hydroxylgruppe enthält, ist durch die Darst. eines Acetates gebracht. Dagegen gelang es nicht, ein Benzoat oder ein Phenylurethan zu gewinnen; auch läfst sich das Hydroxyl nicht durch

Halogen ersetzen; energische Bromierung liefert Tribromphenyltribromäthan, Jodwasserstoff und Phosphor Triphenyläthan; durch Hydroxylaminchlorhydrat und A. entsteht unter Reduktion zu NH_3 Phenylbenzoinäthyläther. — *Triphenylvinylacetat*, $(C_6H_5)_2 \cdot C : C(O \cdot COCH_3)C_6H_5$; monokline Prismen aus Essigs.; F. 104,5—105,5°; wird durch alkoh. Kali leicht verseift. — *Tribromphenyltribromäthan*, $(BrC_6H_4)_3C_2Br_3$, wird durch mehrfaches Abrauchen mit reinem Brom gewonnen; feine Nädelchen aus Bzl. + Eg.; F. 245° (korr.); ll. in Bzl. — *Triphenyläthan*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; dünne Blättchen aus verd. A.; F. 53,5—54,5°. Giebt beim Nitrieren eine Nitroverb., die nicht krystallisiert erhalten wurde. — *Phenylbenzoinäthyläther*, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2 : C \cdot OC_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO\end{matrix}$. B. aus Triphenylvinylalkohol nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2 \cdot C : C(OH)C_6H_5 + C_2H_5OH + NH_2O = (C_6H_5)_2 : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O + NH_3.$$

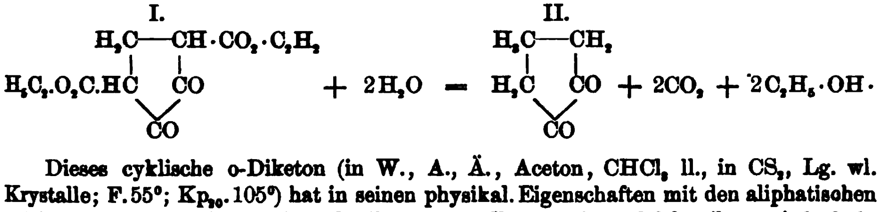
Farblose, rhombische Krystalle aus verd. A.; Jodwasserstoff u. Bromwasserstoff spalten Alkylhaloid ab unter Reduktion zu Triphenylvinylalkohol. Reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Anilin, noch mit Hydroxylamin; Alkali spaltet zu Benzoës. und Benzhydroläthyläther.

Triphenylacetonitril, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CN$, gelang dem Vf. nicht, zu Triphenyläthylamin zu reduzieren; saure Reduktionsmittel greifen es nicht an, alkalische spalten es zu Triphenylmethan und HCN.

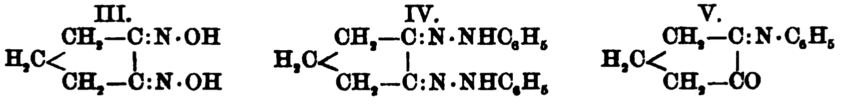
Der KW-stoff, F. 233° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1959; C. **93**. II. 804), ist vermutlich *Benzylphenyldiphenylenmethan*, $\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$, lange Nädelchen aus Ä. u. A.; F. 233° (unkorr.), 235° (korr.); ll. in Ä. und Bzl. Wird durch alkoh. Kali nicht verändert; giebt bei der Oxydation mit Chroms. einen Körper, F. 167,5 bis 168,5°, säulenförmige Krystalle aus A. (vgl. Hanriot und Saint-Pierre, Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **1**. 774; C. **89**. II. 36). In den Mutterlaugen der Chloral-Benzolrk. befand sich Benzoës., Phenyl-ω-dichloräthylen, Diphenylmethan, Diphenyldichloräthylen und Triphenylmethan. (Liebig's Ann. **296**. 219—60. 21/5. [8/4.].)

Rassow.

W. Dieckmann, *Über das 1,2-Diketopentamethylen (Cyklopentandion-1,2).* Giefst man die Lsg. des vom Vf. durch Kondensation von Glutarsäure- mit Oxalsäureester erhaltenen *1,2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters* (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 955; C. **94**. I. 995), in konz. Schwefels. auf Eis und kocht dann den in feiner Verteilung ausgeschiedenen Ester mit der erhaltenen verd. H_2SO_4, so tritt Verseifung zu *1,2-Diketopentamethylen* (II.) ein:



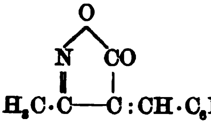
Dieses cyklische o-Diketon (in W., A., Ä., Aceton, $CHCl_3$ ll., in CS_2, Lg. wl. Krystalle; F. 55°; Kp_{30}. 105°) hat in seinen physikal. Eigenschaften mit den aliphatischen 1-2-Diketonen nur die leichte Löslichkeit in W. gemein, gleicht ihnen jedoch in chemischer Hinsicht vollkommen. Gegen SS. sehr beständig, wird es durch Alkalien



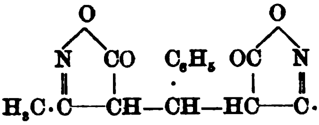
momentan unter Braunfärbung verändert; mit Hydroxylamin liefert es ein *Dioxim* (III.). (Farblose, wl. Krystalle aus W.; F. 210° unter Zers.), mit Phenylhydrazin ein *Osazon* (IV.) ($KMnO_4$-ähnliche Krystalle aus A.; F. 146°) und mit Anilin in wss.-alkoh., essigs. Lsg. ein *Monanil* (V.) vom F. 111°. Br erzeugt in der siedenden CS_2-Lsg. des Diketons, *Tribromdiketopentamethylen*, $C_5H_3O_2Br_3$ (Nadeln aus PAe.; F. 155°), und mit aromatischen Diaminen tritt Kondensation zu Chinoxalinen ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1470—73. 28/6. [5/6.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Robert Schiff und **M. Betti**, *Kondensationsprodukte des Methylisoxazolons mit Aldehyden und Aceton.* (Vergl. R. SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2731; C. **95**. II. 1117; R. SCHIFF und VICIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1159; C. **97**. I. 105). *Benzilidenmethylisoxazolon* (I.) und analoge Verbb. erhält man leicht wie folgt: Dem klar gewordenen Gemisch molekularer Mengen von in wenig W. gelöstem, salzsaurem Hydroxylamin, Acetessigester und Anilin setzt man ein Molekulargewicht des betreffenden Aldehyds und dann ein dem Gesamtvolum gleiches Volum 20%iger HCl

I.

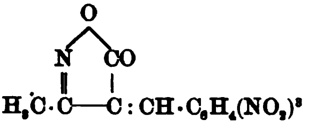


II.

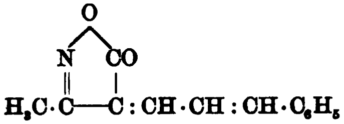


hinzu; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt die M. dann zu dem gewünschten Kondensationsprodukt. — Bezüglich der Einw. von Alkali auf das auch von KNOEVENAGEL und RENNERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2994; C. **96**. I. 103) bereits erhaltene Benzylidenmethylisoxazolon bemerken die Vff. in Berichtigung der früheren Angaben, dafs bei dieser Rk. nicht sämtlicher Benzaldehyd abgespalten

III.

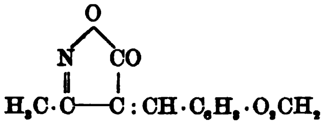


IV.

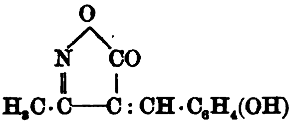


wird, sondern aus 2 Mol. des Isoxazolons nur 1 Mol. Aldehyd, wobei eine *Verb.* $C_{15}H_{14}N_2O_4$ (gelbliche Krystalle aus A. + W; F. 145°; zll. in h. W.; unl. in Ä., Bzl.) entsteht, der wahrscheinlich Formel II. zukommt. — *m-Nitrobenziliden-methylisoxazolon* (III.). Aus m-Nitrobenzaldehyd; gelbliche Krystalle aus Methylalkohol; F. 148—149°; unl. in W. — *Zimmtaldehyd-Methylisoxazolon* (IV.). Goldglänzende Nadeln aus viel Weingeist; F. 175—176°; swl. Beim Kochen mit Alkali entsteht,

V.



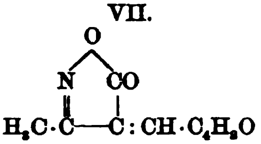
VI.



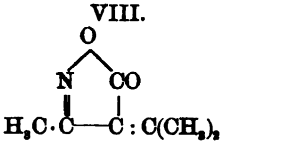
anscheinend unter Hydrolyse der Verb., eine farblose Lsg., beim Zusatz von S. fällt jedoch wieder das gelbe Isoxazolon aus. — *Piperonal-Methylisoxazolon* (V.). Goldgelbe Krystalle aus viel Amylalkohol; F. 220°; Löslichkeit und Verh. gegen Alkali wie bei IV. — *Salicylaldehyd-Methylisoxazolon* (VI.). Orangegelbe, an der Luft sich rot färbende Krystalle aus A.; F. 174—175°. — *Furfural-Methylisoxazolon* (VII).

Unter Verwendung von Eg. statt HCl dargestellt. Grünlichgelb; F. 112—113°; Lsg. in w. W. gelb, in A. rot mit grünem Reflex; die äther. Lsg. fluoresziert rot u. grün. *Isopropyliden-Methylisoxazolon* (VIII). Seideglänzende, weiße Nadeln aus A., die sich am Licht bald rot färben; F. 120—121°; ll. in Alkoholen, Aceton; l. in h. W. mit

VII.

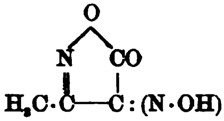


VIII.

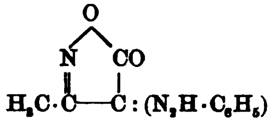


gelber Farbe; fast unl. in Ä., Bzl., Lg.; beim Erwärmen mit Alkali tritt Hydrolyse und Abspaltung von Aceton ein. Die Salze sind unbeständig; Einw. von salpetriger S. auf das Na-Salz ergiebt *Isonitrosomethylisoxazolon* (IX.) (?) (gelbe Krystalle; F. 174° unter sehr lebhafter Zers.), Einw. von Diazobenzolchlorid ergiebt das bereits

IX.



X.



vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2732; C. **95**. II. 1117) und auch von Knorr u. Reuter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1174; C. **94**. I. 1149) beschriebene *Phenylhydrazon des Methylisoxazolons* (X.) (F. 192°). — Die Einw. von Acetessigester auf Acetessigesteroxim führt, unter Entw. von CO_2, gleichfalls zum Isopropylidenmethylisoxazolon (VIII.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1337—43. 14/6. [Mai.] Pisa.)

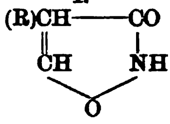
Stelzner.

L. Balbiano, *Kurze Antwort auf die Mitteilung von L. Claisen: „Beiträge zur Kenntnis der Pyrazolreihe.* Vf. erwidert auf die Angriffe von L. Claisen (Liebig's Ann. **295**. 301; C. **97**. I. 975), hält seine früher ausgesprochenen Ansichen aufrecht, wird seine Verss. wiederholen und fordert seinen Gegner ebenfalls dazu auf. Neue Experimente enthält die Arbeit nicht. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 415. 10/6. [25/4.]. Rom.)

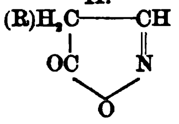
Fromm.

L. Claisen, *Beitrag zur Kenntnis der Isoxazolone.* Vf. hat die kürzlich von Ruhemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1083; C. **97**. II. 20) aus Dicarboxyglutakonsäureester, $(H_5C_2\cdot OOC)_2C:CH\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, und Hydroxylamin dargestellten und als *Pyrazolonderivate* aufgefaſsten Verbb. gleichzeitig mit dem englischen Chemiker in Gemeinschaft mit Haase aus Äthoxymethylenmalonester, $(H_5C_2OOC)_2C:CH\cdot OC_2H_5$, u. $NH_2\cdot OH$ erhalten. Er leitet die fraglichen Substanzen jedoch nicht von *Pyrazolon* (I.), sondern von dem mit diesem isomeren *Isoxazolonkern* (II.) ab, wobei er sich auf folgende Gründe stützt: Das von ihm aus Äthoxymethylenmalonester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 35; C. **95**. I. 473) und von Ruhemann (Ber. Dtsch.

I.



II.



chem. Ges. **28**. 987; C. **95**. II. 33) aus Dicarboxyglutakonsäureester mittels Phenylhydrazin erhaltene 1-Phenyl-5-pyrazolonderivat ist identisch. Die in diesem Fall konstatierte analoge Wirkungsweise der beiden Ester dürfte auch im vorliegenden

vorhanden sein, um so mehr, als der letztere infolge der Leichtigkeit, mit der er Malonester abspaltet, dem ersteren sehr ähnlich wirken mufs. Die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen lassen sich ebenso gut mit Formel II., wie mit I. erklären, u. im besonderen ist es nicht angängig, bei Systemen, die so labil sind, wie die in Frage stehenden Fünfringe, aus der Konstitution eines Derivates (hier der N-Äther) einen Rückschlufs auf die zu Grunde liegende Verb. selbst zu ziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1480—85. 28/6. [5/6.]. Organ. Lab. der Technischen Hochschule. Aachen.)

STELZNER.

Victor Meyer u. **Wilhelm Molz**, *Über angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe.* Nachdem die Einheitlichkeit des Mesitylens aus Aceton sich hatte erweisen lassen (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2831; C. **97**. I. 37; LUCAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2884; C. **97**. I. 285), war noch die Angabe von LUCAS (l. c.) nachzuprüfen, dafs bei der Carboxylierung reinen Mesitylens neben Mesitylencarbonsäure, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot(COOH)$, auch *Prehnitylsäure*, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3^{1,2,3}\cdot(COOH)^4$ — also ein Derivat des Hemellithols — entstehe. LUCAS glaubte, die hierbei anzunehmende Verschiebung einer CH_3-Gruppe dem bei Einführung der Acetylgruppe in das Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}$, in Anwendung gebrachten $AlCl_3$ zuschreiben zu sollen. Vff. haben jetzt nachgewiesen, dafs dies nicht der Fall ist; das erhaltene *Monoacetomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot COCH_3$, ist, da es vollständig und ohne Rückstand in das *Diacetomesitylen*, $C_6H\cdot(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot(COCH_3)_2$, überführbar war, ganz einheitlich und frei von Acetohemellithol, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3^{1,2,3}\cdot(COCH_3)$. Die Oxydation des Acetomesitylens mit $KMnO_4$ ergab dagegen, was bisher übersehen wurde, ein Gemisch von *Mesitylglyoxylsäure*, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot(CO\cdot COOH)$, und *Mesitylmandelsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot CH\cdot(OH)\cdot COOH$, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. u. Lg. getrennt wurden. Erstere scheidet sich aus CS_2 in weifsen, sich sehr schnell gelb färbenden Krystallen vom F. ca. 114—117° ab; letztere — für welche, nach Verss. von FRITZ, das Auftreten einer auch bei sehr geringen Mengen der S. intensiv fuchsinroten Färbung der Lsg. in konz. Schwefels. charakteristisch ist — krystallisiert aus W. und schm. bei 148°. Bei der trocknen Dest. liefert die Mesitylglyoxyls. fast ausschliefslich Mesitylencarbons., die Mesitylmandels. nur wenig Mesitylencarbons. und hauptsächlich *Mesitylessigsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot CH_2\cdot COOH$ (Nadeln aus W., F. 168°). — Diese Säure ist von LUCAS u. von SOHN fälschlich für Prehnitylsäure gehalten worden, was deshalb möglich war, weil beide SS. fast den gleichen F., ähnliche Krystallform u. s. w. besitzen und gleichmäfsig leicht und vollständig esterifizierbar sind. — *Dinitromesitylessigsäure*, $C_6(CH_3)_3^{1,3,5}\cdot(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot COOH$ (F. 242 bis 243°), ist leicht esterifizierbar; der *Methylester* (F. 142°) krystallisiert aus A. in langen Nadeln.

Es hat sich also ergeben, dafs auch die Carboxylierung des Mesitylens ohne jede Umlagerung verläuft, u. dafs das Mesitylen, im Gegensatz zu manchen seiner Homologen, geringe Neigung zur Verschiebung der Methylgruppen besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1270—77. 14/6. [31/5.]. Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Victor Meyer und **W. Molz**, *Über v-Durolcarbonsäure.* Von den 3 Durolcarbonsäuren, $C_6H(CH_3)_4\cdot COOH$, sind die des festen Durols und i-Durols durch Unterss. von V. MEYER mit ERB, GATTERMANN und WÖHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 830. 2569; C. **96**. I. 1162. II. 1089) bereits genau bekannt; die dritte dieser SS. — *v-Durolcarbonsäure*, $C_6H\cdot(CH_3)_4^{1,2,3,4}\cdot(COOH)$ — ist von GOTTSCHALK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3287; C. **88**. 142) aus Pentamethylbenzol und verd. HNO_3 dargestellt und auch von V. MEYER und WÖHLER (l. c.) beim Carboxylieren des festen Durols durch Umlagerung erhalten worden; ihre eingehende Unters. stand jedoch noch aus. Man gewinnt sie am besten auf folgendem Wege: Durch Behandeln von Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}$, mit $CH_3Cl + AlCl_3$ stellt man festes Durol,

$C_6H_2(CH_3)_4{}^{1,2,4,5}$ dar, verwandelt dies nach JACOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19.** 1299) mittels konz. H_2SO_4 in ein Gemisch der Sulfoss. des v-Durols und Pseudocumols, spaltet durch Erhitzen desselben mit verd. H_2SO_4 (3 Vol. Schwefels. + 1 Vol. W.) auf 120° die Sulfogruppen wieder ab und fraktioniert das so erhaltene Gemenge von KW-stoffen sehr sorgfältig. Die Fraktion 202—204° stellt reines *v-Durol* (*Prehnitol*), $C_6H_2 \cdot (CH_3)_4{}^{1,2,3,4}$ dar; aus diesem gewinnt man mittels Harnstoffchlorid, $Cl \cdot CO \cdot NH_2$ und $AlCl_3$ in CS_2 nach GATTERMANN das *v-Durolcarbonsäureamid*, $C_6H(CH_3)_4{}^{1,2,3,4} \cdot (CONH_2)$ (seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A.; F. 222°; wl. in Ä.), welches mit salpetriger S., nach BOUVEAULT verseift, reine *v-Durolcarbonsäure* (*Prehnitolcarbonsäure*), $C_6H(CH_3)_4{}^{1,2,3,4} \cdot (COOH)$ ergab. (Feine, weiſse Nadeln aus Lg.; F. 168—169°. — Das Ag-Salz ist ein weiſser, käsiger Nd.). Die S. läſst sich leicht und quantitativ nach der Methode von E. FISCHER esterifizieren; der Methylester ist sll. in A., Ä., Lg., Bzl., $CHCl_3$; beim langsamen Verdunsten seiner $CHCl_3$-Lsg. erscheint er als weiſse, glänzende Nadeln vom F. 36°. — Schlieſslich weist Vf. darauf hin, daſs die bequemste Darst. des v-Durols darin bestehen wird, daſs man Pentamethylbenzol, $C_6H \cdot (CH_3)_5$ mit konz. H_2SO_4 in ein Gemisch von Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$ und v-Durolsulfos. umwandelt, welche letztere dann durch Abspaltung der SO_3H-Gruppe völlig reines v-Durol ergeben müſste. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1277—80. 14/6. [31/5.] Univers.-Laborat. Heidelberg.) STELZNER.

Emil Votoček, *Kondensation des Methylfurols mit Phloroglucin.* Die Arbeit des Vf.'s erweitert u. vervollständigt die Angaben von WELBEL u. ZEISEL (Monatshefte f. Chemie **16.** 283; C. **95.** II. 33); ob die *Kondensationsprodukte des Methylfurols mit Phloroglucin*, *Pyrogallol*, *Resorcin etc.* zur quantit. Best. des Methylfurols u. mithin auch der Methylpentosen geeignet sind, muſs nach den Angaben, welche der Autor über dieselben macht (komplizierte Zus.; wechselnder Cl-Gehalt; Veränderlichkeit beim Trocknen u. s. w.) zweifelhaft erscheinen. — Darst. von Methylfurol: Je 40 g Rhamnose (aus „Resina quercitri" nach KRUIS dargestellt) werden, mit 12%iger HCl auf einem $CaCl_2$-Bade während 6 Stunden so destilliert, daſs man durch Zutropfenlassen von W. das Volum der Fl. im Kolben konstant erhält. Aus dem Destillat läſst sich der Aldehyd durch Aussalzen etc. in einer Ausbeute von 12% isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1195—1200. 14/6. [17/5.] Anorg.-analyt. Labor. d. böhm. techn. Hochschule. Prag.) STELZNER.

S. Blumenfeld u. **P. Friedländer**, *Über eine allgemeine Reaktion aromatischer Chinone.* Auſser zu den bekannten, intensiv gefärbten Chinhydronen oder Phenochinonen vermögen sich gleiche Moleküle von Chinonen und Phenolen auch zu ungefärbten Prodd. zu addieren, die vielleicht den Chinonaminen analoge Oxyphenyläther oder aber Derivate des Diphenyls, Phenylnaphtyls oder Dinaphtyls sein mögen. So läſst sich z. B. *α-Naphtochinon*, $C_{10}H_6O_2$, in wenig Eg. gelöst, unter Zusatz einiger Kubikzentimeter verd. H_2SO_4 leicht mit *Pyrogallol*, $C_6H_6O_3$, zu dem farblosen *Kondensationsprodukte* $C_{16}H_{12}O_5$ vereinigen, welches bei 240—246° unter Zers. schm., in A., Ä., Eg., Essigester ll. und in W., Lg., $CHCl_3$ unl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1464—65. 28/6. [4/6]. Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) STELZNER.

R. Gnehm u. **E. Bänziger**, *Zur Kenntnis des 2,5-Dichlorbenzaldehyds.* I. Chlorierung von Benzaldehyd. Behandelt man nach dem amerikanischen Patent Nr. 315 932 (R. GNEHM) den Benzaldehyd (60 g) in der Wärme (zunächst nicht über 60° beim Eintragen der Benzaldehyd-Jodlsg.; dann bei 104—105° bis zur Beendigung der Gasentw.; einige Stunden) mit Antimonpentachlorid (540 g) in Ggw. von Jod (10 g), so resultieren als direkte Einwirkungsprodd.: o- und m-Monochlorbenzaldehyd, 2,5- und 3,4-Dichlorbenzaldehyd und Perchlorbenzol, C_6Cl_6 (F. 225° korr.; weiſse, glasglänzende Nädelchen durch Sublimation; Prismen aus Bzl.-A.). Bei der Dest.

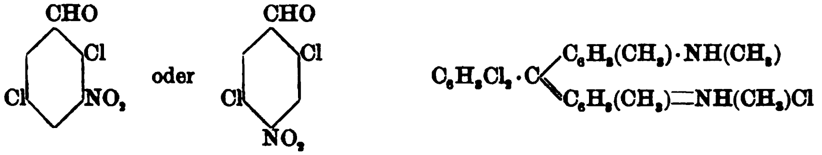
der höher sd. Aldehyde entsteht s. Tetrachlorbenzol, $C_6H_2Cl_4^{1.2.4.5}$ (F. 137,5°; Nadeln aus w. Benzol).

II. Derivate des 2,5-Dichlorbenzaldehyds: 1. *Natriumdisulfitverbindung*, $C_7H_4Cl_2O \cdot SO_3HNa$, leicht verfilzende, feine Nadeln; zll. in k. W.; beim Erwärmen zers. (ERDMANN und E. SCHWECHTEN, LIEBIG's Ann. **260**. 53; C. **90**. II. 1002). — 2. *Dichlorbenzaldoxim*, $C_6H_3Cl_2CH \cdot NOH$ (F. 127,5—128°, statt 126—127°; weiße, glasglänzende Blättchen aus A.; nach WEHRLI asymmetrisch). — 3. *2,5-Dichlorbenzaldehydhydrazon*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 104—105°; gelbes Pulver; l. in A., Bzl., Eg., Lg.; giebt die BÜLOW'sche Rk.). — 4. *2,5-Dichlorbenzylidenanilin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH \cdot NC_6H_5$ (F. 71,5—72°; weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus A.; unl. in W.; ll. in Bzl., A.), B. aus Dichlorbenzaldehyd (1 Mol. in A.) u. Anilin (1 Mol.) (Kochen). — 5. *Dichlorbenzyliden-p-amidophenetol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ (F. 59°; gelbliche, glänzende Blättchen, resp. rechteckige Tafeln aus PAe.), B. mittels Phenetidin (alkoh. Lsg.). — 6. *2,5-Dichlorbenzylidenmethylamin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH \cdot NCH_3$ (F. 52°; weiße, perlmutterglänzende, ausgebildete Krystalle aus W.-A.), B. mittels Methylamin. — 7. *Farbbase*, $C_{23}H_{24}ON_2Cl_2$ (F. 169—172°; rotbraunes Pulver; kl. in W.), B. aus der *Leukobase*, $C_{23}H_{24}Cl_2N_2$ (F. 179°; weiße, glasglänzende Blättchen aus Bzl.; an der Luft bald etwas blaugrün), durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd in genau berechneter Menge (s. auch u.). Die Leukobase selbst wird durch Erhitzen von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (5 g) mit Dimethylanilin (10 g) unter Zusatz von A. (10 g) u. Zinkchlorid (10 g) gewonnen.

Durch alkoh. Kali wird der 2,5-Dichlorbenzaldehyd in die 2,5-Dichlorbenzoës. (F. 155°) und den Alkohol, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (F. 78°; aus heißem W.), gespalten, welch' letzterer reichlicher bei der Reduktion des Aldehyds mit Natriumamalgam (4%) entsteht.

Durch Nitrierung des 2,5-Dichlorbenzaldehyds (5 g) (Badische Anilin- und Sodafabrik DRP. Nr. 32 238. R. GNEHM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 753) mittels rauch. Salpeters. (D^{15}. 1,52; 37,5 g) u. Schwefels. (D^{15}. 1,835) bei 0—10° resultieren o-Nitrodichlorbenzaldehyd, $C_7H_3NCl_2O_3$ (F. 137°; perlmutterglänzende, farblose Blättchen oder Nädelchen, bezw. durchsichtige, beim Liegen porzellanartig durchscheinende Krystalle in Drusen; asymmetrisch; aus A.) und ein zweiter Nitroaldehyd (I.), $C_7H_3NCl_2O_3$ (F. 66,5—67°; farblose, glasglänzende Prismenbüschel aus den letzten Mutterlaugen der alkoh. Lsg.) in bedeutend geringerer Menge.

I. II.



Letzterer (3 g) wird mittels Eisenvitriol (30 g), W. (300 g) u. Ammoniak (Überschuß) zu dem Amidoaldehyd, $C_6H_2Cl_2(NH_2)CHO$ (F. 159°; gelbliche Nadeln aus Lg.), reduziert.

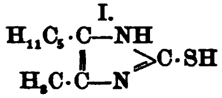
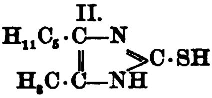
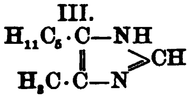
Derivate des *o-Nitrodichlorbenzaldehyds*: 1. *o-Nitrodichlorbenzaldoxim*, $C_6H_2Cl_2 \cdot (NO_2)CH \cdot NOH$ (F. 154—155°; weiße Nadeln aus Ä.). — 2. *o-Nitrodichlorbenzaldehydhydrazon*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 146—147°, gelbe Nädelchen), mittels Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat. — 3. *o-Nitrodichlorbenzylidenanilin*, $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ (F. 102—103°; schwach gelbliche Nadeln), mittels Anilin in A. — 4. *o-Nitrodichlorbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot CO_2H$ (F. 143—144°; glasglänzende, rhombische Tafeln aus Bzl.), B. aus dem Nitroaldehyd durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg.

Derivate des *Mononitrodichlorbenzaldehyds* (F. 66,5—67°, s. o.): 1. *Oxim*, $C_7H_4N_2Cl_2O_3$ (F. 93°; weiſse Nadeln aus Ä.). — 2. *Hydrazon*, $C_{13}H_9Cl_2N_3O_2$ (F. 173 bis 174°; orangefarbige, seidenglänzende Nadeln aus A.) — 3. *Nitrodichlorbenzylidenanilin*, $C_6H_2Cl_2(NO_2)\cdot CH : N\cdot C_6H_5$ (F. 113—114,5°; goldgelbe Täfelchen aus A.), mittels Anilin.

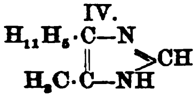
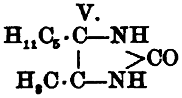
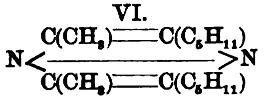
Derivate des *o-Amidodichlorbenzaldehyds*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)\cdot CHO$ (F. 84—85°, schwach gelbe, seidenglänzende Nadeln aus verd. A. oder Lg.; wl. in W.) (B. siehe R. GNEHM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 753): 1. *Oxim*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)\cdot CH\cdot NOH$ (F. 175—176°; weiſse, seidenglänzende Nädelchen aus A.). — 2. *Hydrazon*, $C_6H_2Cl_2\cdot(NH_2)CH\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 102—103°, schwach gelbliche Nadelbüschel).

III. **Untersuchung einiger Farbstoffe, die sich vom Chlorbenzaldehyd ableiten.** 1. *Neusolidgrün 3B in Krystallen* (grünes, metallisch glänzendes Krystallgemenge; u. Mk. im reflektierten Licht gelb, kupferkiesähnlich, im durchfallenden Licht blau, bezw. grün). Das von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel hergestellte Handelsprod. ist eine Mischung von ca. 80% Nitrat und 20% Chlorhydrat, verunreinigt durch etwas Zinksalz. Die Farbbase desselben hat die Zus. eines Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols, $C_6H_3Cl_2\cdot C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$ (F. 168—169° unkorr.; rotbrauner Nd.; l. in A., Chlf., Ä.). Vff. fanden, daſs bei der Darst. des Farbstoffs Zinksulfat unverändert durch den Prozeſs durchgeht und auch mit Salpeterzusatz allein der Farbstoff in Krystallen erhalten wird. — 2. *Neusolidgrün 2B* ist nach Vff. ein Gemenge von salzsauren Salzen der Monochlor- und Dichlormalachitgrünbase, $C_6H_4ClC[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$ u. $C_6H_3Cl_2\cdot C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$, verunreinigt mit Glaubersalz und Zinkchlorid. Zur Darst. dient flüssiger roher Dichlorbenzaldehyd (monochloraldehydhaltig) und Dimethylanilin, und erfolgt die Abscheidung des Farbstoffs mit Zinkvitriol und Kochsalz. — 3. *Firnblau* (II.) (blaugrüner Farbstoff, giebt auf Seide äuſserst reine, glänzende Färbungen); B. durch Kondensation von 2,5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin und Oxydation der hierbei entstehenden Leukobase (DRP. Nr. 71370). Durch Ammoniak wird die *Base*, $C_6H_3Cl_2\cdot C[C_6H_3(CH_3)NH(CH_3)]_2OH$ (F. 140°; ll. in A., Chlf. etc.), gelbbraun, käsig gefällt. (LIEBIG's Ann. **296**. 62—84. 3/5. [30/3.] Techn.-chem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums.) WACHTER.

L. Behr-Bregowski, *Über einige Amidoketone.* Im Anschluſs an ähnliche Arbeiten von GABRIEL und PINKUS (Ber. Dtsch chem. Ges. **26**. 2199; C. **93**. II. 798), GABRIEL u. POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1037; C. **94**. I. 997), KALISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1513; C. **95**. II. 393) und KÜNNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2036; C. **95**. II. 814) hat Vf. mehrere Amidoketone höherer Reihen untersucht. — *Amidohexylmethylketon*, $C_6H_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$, wurde aus Isonitrosohexylmethylketon durch Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ erhalten. — Chlorhydrat,

I.

II.

III.


$C_8H_{17}NO\cdot HCl$. Weiſse, in W. sehr ll. Nädelchen aus A.; F. 110—112°; reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. — Pikrat, $C_8H_{17}NO\cdot C_6H_3N_3O_7$. Nadeln aus verd. A.; F. 85°. — *α-β- oder β-α-Amylmethylimidazolylmerkaptan* (I. oder II.) aus dem Chlorhydrat und KCNS in wss. Lsg. erhalten. Mikroskopische, intensiv bitter

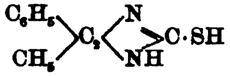
IV.

V.

VI.


schmeckende Nadeln aus verd. A.; F. 224°; ll. in verdd. SS., Alkalien, A.; wl. in h. W. — Pt- und Au-Chlorid geben in der salzs. Lsg. tiefrote Färbungen. — Verd. HNO_3 oxydiert leicht zu *α-β- oder β-α-Amylmethylimidazol* (III. bez. IV.), welches jedoch nur als braunes Öl erhältlich war. — Pt-Salz. Gelbes, krystallinisches Pulver aus A.; F. 181—183° unter Zers.; wl. in W.; ll. in A. — Au-Salz, Goldgelbe Würfel aus A.; F. 137—138°. — Das durch Einw. von KCNO gewonnene *Amylmethylimidazolon* (V.) (glänzende Blättchen aus 50%ig. A.), schm. bei 243° unter Zers. — Die Oxydation des Amidohexylmethylketons mit $HgCl_2$ in alkal. Lsg. ergab nur eine geringe Ausbeute an *Diamyldimethylpyrazin* (VI. [?]). Bräunliches Öl. — Pt-Salz, $C_{22}H_{58}N_4PtCl_6$. Gelbrote Rhomboëder aus A.; F. 231°.

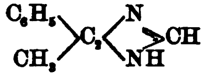
Isoamylisonitrosoaceton, $C_5H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$, wurde aus Isoamylacetessigester und $NaNO_2$ + H_2SO_4 als gelbes Öl erhalten, welches in der Kältemischung erstarrt und sich beim Erhitzen zers. Die Reduktion zu *Isoamylamidoaceton*, $C_5H_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot COCH_3$ wurde wie oben mit $SnCl_2$ vorgenommen. Die Oxydation dieses Ketons mit $HgCl_2$ ergab nur Spuren einer [Pyrazin- (?)] Base. — Chlorhydrat, $C_8H_{17}NO\cdot HCl$, Nadeln aus A., F. 123—125°; sll. in W. u. A., unl. in Ä.; reduziert Fehling'sche Lsg in der Wärme. — Pikrat, $C_8H_{17}NO\cdot C_6H_3N_3O_7$, glänzende, gelbe, Krystalle aus A., F. 128—129°. — *α-β- oder β-α-Isoamylmethylimidazolylmerkaptan* (I. oder II.), rosa Krystallpulver aus A., F. ca. 255° unter Zers.; ll. in Alkalien, verd. SS., A., Ä., zwl. in W.; giebt in salzsaurer Lsg. mit Pt- oder Au-Chlorid tiefrote Färbungen. — *α-β- oder β-α-Isoamylmethylimidazol* (III., bezw. IV.). In A. und Ä. sll. brauner Sirup. — Nitrat, $C_9H_{16}N_2\cdot HNO_3$, quadratische Säulen aus A., F. 131—132°. — Au-Salz, $C_9H_{16}N_2\cdot HAuCl_4$, goldgelbe, glänzende Blättchen, F. 156°. — Pt-Salz, $(C_9H_{16}N_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, gelbes, krystallinisches Pulver, F. 191—192° unter Zers., ll. in A., wl. in W. — *Isoamylmethylimidazolon* (V.), glänzende Nadeln aus 50%ig. A., F. ca. 271° unter Zers.

Amidoäthylphenylketon, $C_6H_5CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, wurde durch Reduktion des Isonitrosoäthylphenylketons, $C_6H_5CO(NOH)C\cdot CH_3$, mit $SnCl_2$ + HCl dargestellt. Es ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO\cdot HCl$, mkr. Nadeln aus A. + Ä., F. 183—184°, reduziert Fehling'sche Lsg. in der Wärme. — $SnCl_4$-Salz, $C_{18}H_{24}N_2O_2SnCl_6$, weifse, verwachsene Krystalle aus konz. HCl, die sich an der Luft bräunen, F. 223—225°. — Pt-Salz, $(C_9H_{11}NO)_2\cdot H_2PtCl_6$, rote Säulen, F. ca. 200° unter Zers.; ll. in A., wl. in W. — Pikrat, $C_9H_{11}NO\cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nädelchen aus A., F. 160°. — *α-β- oder β-α-Phenylmethylimidazolylmerkaptan* (VII.), mkr. Säulen aus verd. A., F. gegen 300°; schmeckt bitter; l. in Alkalien, verdd. SS., A., Ä.; wird in salzsaurer Lsg. von Pt- und Au-Chlorid dunkelrot gefärbt. — *Phenylmethylimidazol* (VIII.), gelbe, durchsichtige Blättchen aus Ä., F. 178°. — Pt-Salz, $C_{10}H_{10}N_2\cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen aus A., F. 214—215°, wl. in W. — Au-Salz, $C_{10}H_{10}N_2\cdot HAuCl_4$, goldgelbes, krystallinisches Pulver aus verd. A., F. ca. 188—190°.

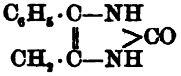
VII.



VIII.



IX.



— Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2\cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln aus A., F. 196°. — *Phenylmethylimidazolon* (IX.), perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. ca. 285—286°, wl. in h. W. — *Benzoylamidoäthylphenylketon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot COC_6H_5$, aus dem Amidoketon und C_6H_5COCl nach Schotten-Baumann, durchsichtige Rhomboëder aus verd. A., F. 103°; wird in wss.-alkoh. Lsg. von Na-Amalgam reduziert zu *Phenylbenzoylamidoäthylcarbinol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot COC_6H_5$, Nädelchen aus verd. A., F. 136—138°; sll. — Läfst man die wss., ammoniakal. Lsg. des salzsauren

Amidoäthylphenylketons an der Luft eindunsten, so erhält man eine *Base* $C_{18}H_{18}N_2O$, kleine, weiße Nadeln aus verd. A., F. 125—126°; ll. in SS. — Die Oxydation des Amidoketons ergab kein einheitliches Produkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1515—25. 28/6. [16/6.] I. Chem. Institut. Berlin.) Stelzner.

R. Löwy, *Über Gallacetophenon.* Zu einem *ω-Bromtriacetylgallacetophenon*, $C_6H_2(CO \cdot CH_2Br)^1 \cdot (O \cdot COCH_3)_3^{2,3,4}$ (Krystalle aus A.; F. 103°), welches, dem Chlorgallacetophenon (Friedländer, Löwy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2431; C. **96**. II. 1093) gleich, mit Benzaldehyden zu Flavonderivaten sich kondensieren läfst, gelangt man leicht durch Einw. der berechneten Menge Br auf das beim ganz kurzen (1/2 Min.) Kochen von 1 Teil Gallacetophenon mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid und 1 Teil entwässertem Na-Acetat entstehende *Triacetylgallacetophenon*, $C_6H_2(COCH_3)^1 \cdot (O \cdot COCH_3)_3^{2,3,4}$ (derbe, farblose Krystalle aus Ä.-A.; F. 83°; ll.; färbt sich in alkoh. Lsg. nicht mit $FeCl_3$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1465—66. 28/6. [4/6.] Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) Stelzner.

Physiologische Chemie.

A. Étard, *Spaltung des Hauptabsorptionsstreifens der Chlorophylle.* Die spektroskopischen Unterss. der Chlorophylle (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 824. C. **97**. I. 63) hat Verf. fortgesetzt. Er beschreibt genau die Gewinnung und eingehende spektroskopische Prüfung des *Loliophylls* (aus Lolium perenne) und schliefst aus diesen Unterss. folgendes: die Zahl der Streifen der Chlorophylle und die Wellenlänge ihrer Mittelaxe können durch die Methode der begrenzten Verdünnungen genau gezählt werden und können dazu dienen, die chemische Art zu charakterisieren. Die Verschiedenheit der Chlorophylle zeigt sich in der Wellenlänge der Axen ihrer vorher vorhandenen oder durch chemische Einw. hervorgerufenen Absorptionsstreifen. Der Hauptstreifen der Chlorophylle ist nicht immer gleichmäfsig dunkel, er kann zwei- oder dreifach sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1351—54. [14/6.*].) Hesse.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Lupinensamen.* Vff. untersuchten gelbe und blaue Lupinen und fanden in beiden sehr wenig in W. l. Proteïde; in der gelben Lupine nur 0,37%, wovon ein Teil aus Proteose besteht. Pepton ist in den frisch gemahlenen Samen nicht enthalten, wird aber nach längerer Berührung mit W. darin in geringen Mengen gebildet. Die gröfsere Menge der Proteïde ist in Salzlsgg. l. in der gelben Lupine 26,2%. Dies ist das Conglutin, welches bei der bisher üblichen Art der Gewinnung unrein erhalten wurde. Präparate aus blauen Lupinen sind in der Regel reiner als solche aus gelben. Letztere enthalten beträchtliche Mengen einer schwefelhaltigen Substanz, von welcher das Conglutin durch fraktionierte Fällung aus verd. Salzlsgg. getrennt werden kann. Ist dies geschehen, so unterscheidet sich das Conglutin aus blauen Lupinen durchaus nicht von dem aus gelben. Vff. fanden folgende Zus. des Conglutins:

	Gelbe Lupine	Blaue Lupine
Kohlenstoff	50,91%	51,13%
Wasserstoff	6,88 „	6,86 „
Stickstoff	17,93 „	18,11 „
Schwefel	0,52 „	0,32 „
Sauerstoff	23,76 „	23,58 „

Conglutin ist ll. in Lsgg. von NaCl, welche mehr als 5% Salz enthalten. Bei hinreichender Verdünnung wird es als sirupöse M. gefällt, welche durch Behandlung mit W. fest wird. Nach der Extraktion mit Salzlsg. erhielten Vff. aus dem Lupinensamenmehl durch Behandeln mit kalihaltigem W. geringe Mengen eines Körpers,

welcher aus der Lsg. durch Essigs. abgeschieden wurde und folgende Zus. hatte: 51,40 C, 6,79 H, 16,43 N, 1,03 S, 24,35 O. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 454—82. Juni. [12/4.].) Haefcke.

E. Lépinois, *Die Einwirkung von Jod auf die Eiweifskörper.* Vf. stellt ein *Jodocaseïn* von konstantem Jodgehalte auf folgende Weise dar: Zu Milch wird eine Jodlsg. gefügt, bis ein Überschufs von Jod durch Chloroform nachweisbar ist; nach 24 Stunden wird die mit dem gleichen Volum W. vermischte Milch mit Essigsäure versetzt, welche einen braunen Nd. fällt. Der Nd. wird wiederholt in Natriumcarbonat gelöst, filtriert und mit Essigs. gefällt, mit W., A. und Ä. gewaschen. Dieses Jodocaseïn enthält 21,6% Jod u. 14,2% Stickstoff, ist ein schwach gelbliches, geschmackloses Pulver, ist ll. in Essigs. und Alkalien, unl. in W., A., Ä., Chlf. Das Jod ist sehr fest gebunden u. nicht durch A., Ä. oder Chlf. oder Natriumthiosulfat abspaltbar. Vf. hält das Jodocaseïn für geeignet zu therapeutischer Verwendung. (J. Pharm. Chim. **5**. 561—66. 15/6.) Siegfried.

Bruno Bardach, *Über die Gerinnungsursache erhitzter Milch.* Die Thatsache, dafs Milch beim starken Erhitzen nicht gerinnt, haben Cazeneuve und Haddon (C. r. d. l'Acad. des sciences **1895**. 1272; C. **95**. II. 231) mit der Entstehung von Ameisens. durch Einw. der Alkalien der Milch auf die Laktose erklärt. Vf. zeigt, dafs die so aus Laktose entstehenden flüchtigen SS. zum Teil in der Milch als Salze vorhanden sind, und dafs die Mengen der freien SS. nicht ausreichen, das Caseïn zu fällen. Letzteres wird aber durch das Erhitzen verändert, und zwar in eine Verb. übergeführt, die schon durch geringe Säuremengen gefällt wird. Deshalb tritt die Gerinnung beim starken Erhitzen der Milch durch die aus Laktose gebildeten SS. ein. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-naturw. Kl. **106**. Abtl. II. [1/4.]. Sep. v. Vf. Berlin. Lab. d. pathol. Inst.) Siegfried.

Karl Storch, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweifskörper der Kuhmilch.* Durch umfangreiche Verss., bei welchen teils reine Milch, teils ein Koagulationsfiltrat derselben durch konz. Lsgg. von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat oder Chlornatrium gefällt und das Filtrat davon mit Essigs. versetzt wird, bei welchen andererseits Gemenge zweier Salze zur Fällung verwendet werden, kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Die Angabe von Hammarsten, dafs die Kuhmilch nur ein *Caseïnogen (Caseïn)* enthält, wird bestätigt. Dieses *Caseïnogen* wird durch Sättigen der Milch mit einem der oben genannten Salze nicht unverändert ausgesalzen, vielmehr in zwei phosphorhaltige Eiweifskörper *a* und *b* gespalten, welche sich verschieden verhalten. Durch verd. Essigs. wird das Caseïnogen aus reiner Kuhmilch unverändert gefällt, kann vielleicht auch durch gleichzeitiges Sättigen mit einem Gemenge zweier der obigen Salze vollständig niedergeschlagen werden. Die Unters. der Verbb. *a* und *b* wird fortgesetzt. (Monatshefte f. Chemie **18**. 244—81. 31/5. [6/5.*]. Wien. Militär. Tierarznei-Instit. Physiolog. Lab.) Fromm.

E. Meissen und **G. Schröder**, *Zur Frage der Blutveränderungen im Gebirge. Beitrag zur Pathologie des Blutes.* Die Zahl der roten Blutkörperchen ist sowohl bei Gesunden, als bei Phthisikern schon beim Übergange auf die Höhe von 236 m (Hohenhonnef) vermehrt. Bei nicht fiebernden und in befriedigendem Ernährungszustande befindlichen Phthisikern ist die Zahl der roten Blutkörperchen gröfser, als bei Gesunden, welche an demselben Orte leben. Die Zahl der Leukocyten nimmt dagegen beim Übergange auf den höher gelegenen Ort ab. Mit der Zunahme der Anzahl der roten Blutkörperchen geht ein Wachsen des Hämoglobingehaltes parallel. (Münchener mediz. Wochenschr. **44**. 610—14. 8/6. Hohenhonnef a. Rh. Sanatorium.) Siegfried.

Franz Gintl, *Über das Sekret des nüchternen Magens und sein Verhältnis zur kontinuierlichen Saftsekretion.* Der nüchterne Magen von Patienten enthielt meist nur geringe Mengen Magensaft, der meistens die Congork. und GÜNZBURG'sche Rk. gab. Die Sekretion des Magensaftes vom nüchternen Magen wird durch den Reiz des verschluckten Speichels veranlaſst; ohne diesen Reiz findet keine Sekretion statt. Das REICHMANN'sche Experiment bewirkte keine Saftsekretion und ist deshalb für die Diagnose der chronischen kontinuierlichen Saftsekretion beweisend. (Münchener mediz. Wochenschr. **44**. 606—10. 8/6. Gieſsen. Med. Klinik v. RIEGEL.) SIEGFRIED.

Edm. Wormser, *Experimentelle Beiträge zur Schilddrüsenfrage.* Während nach BAUMANN das Jodothyrin die einzig wirksame Substanz der Schilddrüse ist, welche ebenso wie die Schilddrüse selbst die Folgen der Thyreoidektomie bei Hunden aufzuheben im stande ist, ist von anderen, namentlich GOTTLIEB u. NOTKIN, bei Tierexperimenten die gegenteilige Erfahrung gemacht worden, indem es nicht gelang, durch Verfütterung von Jodothyrin die Tetanie und den Tod der thyreoidektomierten Hunde zu verhindern. Die Verss. des Vf. sind an thyreoidektomierten Hunden mit folgenden Präparaten angestellt worden: Thyreoidea sicca, Jodothyrin aus Schweinsdrüse und Hammelschilddrüse, Jodalbumin u. Thyreoalbumin, Thymus, Nebenniere, Jodnatrium u. Caseojodin. Von allen diesen erwies sich nur die gesamte getrocknete Schilddrüse im stande, die Tetanie und den Tod thyreoidektomierter Hunde zu verhüten. — Bei mehreren Tieren trat nach der Exstirpation der Schilddrüsen keine Tetanie auf; in diesen Fällen waren die Schilddrüsen wesentlich vergröſsert. Nach Vf. hat die Schilddrüse die Aufgabe, im Blut zirkulierende giftige Stoffwechselprodd. zurückzuhalten und aus dem Kreislauf verschiedene Substanzen, so das Jod, aufzuspeichern u. zur Bereitung von Antitoxinen zu verwenden. Wenn die Schilddrüse nicht genügende Mengen der Antitoxine produzieren kann, findet eine Anhäufung der giftigen Stoffe in der Schilddrüse statt, durch deren Reiz der Kropf entsteht. (PFLÜGER's Arch. **67**. 505—40. 18/6. Bern. Lab. d. chir. Klinik von KOCHER.) SIEGFR..

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. B. Cohen. *Eine Methode zur Bestimmung der festen Substanz in der Luft.* Durch ein Zickzackrohr, dessen Wände mit Vaseline bestrichen sind, läſst sich der Staub vollständig zurückhalten. Das Rohr erleidet, wenn 24 Kubikfuſs reiner Luft in 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur durchgesaugt werden, einen Verlust von 0,2 mg. Am besten bewährt sich ein mit Baumwolle beschicktes Glasrohr zur Aufnahme des Staubes. Wegen der groſsen Wasseranziehung durch die Baumwolle wird das Rohr vor und nach der Benutzung im Trockenschrank erhitzt, über konz. Schwefels. aufbewahrt und gegen ein in gleicher Weise behandeltes, aber nicht benutztes Baumwollrohr gewogen. Das Ansaugen erfolgt durch eine Wasserluftpumpe, die Messung des Luftvolums durch eine Gasuhr = 100 Kubikfuſs Straſsenluft aus dem Zentrum von LEEDS enthalten 1,2 mg fester Substanz. Diese ist schwarz und besteht hauptsächlich aus Ruſs. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 411—12. 31/5. Yorkshire Section [29/3.*].) BODLÄNDER.

Gustav Kabrhel, *Eine Vervollkommnung des Filtrationseffektes bei der Zentralfiltration.* Die Sandfilter stellen bekanntlich keimdichte Apparate nicht vor. Um die Filtration von Oberflächenwasser zu vervollkommnen, würde sich eine zweimalige Filtration empfehlen. (Diesen Vorschlag hat bereits GOETZE [Ges. Ing. 1896] gemacht und in Bremen praktisch zur Ausführung gebracht.) Das zweite Prinzip beruht darauf, daſs zur Sandfiltration W. verwendet wird, welches bereits den Prozeſs der natürlichen Filtration durchgemacht hat. Zu diesem Zwecke soll im Fluſsbette ein Brunnen, der 2,3 oder mehr Meter unter das Normale herabreicht, und dessen Seitenmauerwerk für W. undurchdringlich ist, so daſs dieses nur von unten her ein-

treten kann, errichtet werden. Vf. hat an solchen Filtrierbrunnen, die bei Prag im Flufsbette der Moldau vorhanden sind, Verss. angestellt, die zeigten, dafs der Filtrationseffekt bei derartigen Brunnen von der Filtriergeschwindigkeit abhängt; bei grofsen Geschwindigkeiten, d. h. wenn der Brunnen in der Weise benutzt wird, dafs bedeutende Druckdifferenzen entstehen, verschlechtert sich die Leistung. Der Filtriereffekt hängt von dem Wasserstande des Flusses ab. Zur Zeit des Wasseranstieges im Flusse verschlechtert er sich; dauert jedoch der höhere Wasserstand längere Zeit, so bessert sich die Leistung. Der Filtrationseffekt ist bei normalen Wasserständen und mäfsiger Filtriergeschwindigkeit sehr vollkommen. (Hyg. Rundsch. **7**. 481—91. Prag.) PROSKAUER.

H. Weller, *Über eine abnorm zusammengesetzte, unverfälschte Vollmilch und die Wichtigkeit der Entnahme der Stallprobe.* Zwei Marktmilchproben von je einer Kuh (a und b) zeigten folgende Zus.:

	D^{15}. der Milch	D^{15}. der abgerahmten Milch	Fett %	Trockensubstanz %
Morgenmilch a . .	1,0268	1,0315	3,91	11,642
„ b . .	1,0293	1,0314	1,71	9,638

Die Stallproben, Abendmilch vom selben Tage, ergaben eine vorzügliche Zus.; Stallproben der Morgenmilch von den beiden folgenden Tagen zeigten bei a wieder normale Beschaffenheit, bezw. grofsen Fettreichtum (bis 7,1%), bei b dagegen 2,19 und 1,39% Fett, während in allen Fällen die Abendmilchstallproben völlig normal waren. Die Kühe wurden normal gefüttert und richtig ausgemolken. Der Grund der bisher noch nicht beobachteten auffälligen Erscheinung kann nur individueller Natur sein. Nach Verlauf von vier Wochen war bei beiden Kühen die Morgenmilch normal und blieb es auch nach weiteren vier Wochen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. **4**. 155—56. Juni. Darmstadt. Städt. Untersuchungs-Amt.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Carnallit* (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 47. 77; C. **97**. I. 844. 846). I. Gegenseitiges Verhalten von Chlorkalium und Wasser. Kaliumchlorid bildet keine Hydrate; es kommt hier also nur die kryohydratische Temperatur —11,1° in Betracht, bei welcher die Lsg. der Zus. $100\,H_2O \cdot 5{,}94\,KCl$ entspricht. Die Löslichkeitskurve des KCl wird an der Hand der vorliegenden Löslichkeits-, resp. Gefrierpunktsbestimmungen für das Intervall von —11,1° bis +186° konstruiert.

II. Bildungs- u. Umwandlungsverhältnisse des Carnallits. Die partielle Zers. des Carnallits durch W. wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$MgCl_3K \cdot 6H_2O + 4{,}1\,H_2O = 0{,}98\,KCl + (MgCl_2\ 10{,}1\,H_2O\ 0{,}02\,KCl).$$

Eine vollständige Spaltung in $MgCl_2$ u. HCl liefs sich erwarten u. wurde auch konstatiert jenseits derjenigen Temperaturen, bei denen das normale Hexahydrat $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in die Hydrate $MgCl_2 \cdot 8H_2O$, bezw. $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ übergeht. Diese Temperaturen liegen bei —3,4°, resp. bei +116,67° (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 47; C. **97**. I. 845). Thatsächlich tritt vollkommene Spaltung bei —12° unter Wasseraufnahme u. bei 167,5° unter Wasserabgabe ein; die Verhältnisse liegen also analog wie beim Schönit und beim Ammoniumnatriumracemat. Der Zerfall des Carnallits bei —12° in $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ und KCl läfst sich, da die an Oktohydrat gesättigte Lsg.

bei dieser Temperatur der Zus. $MgCl_2 \cdot 10{,}7\,H_2O$ = $100\,H_2O$ $9{,}37\,MgCl_2$ entspricht, durch die Gleichung:

$$1{,}74\,MgCl_2 \cdot 8\,H_2O + KCl = MgCl_3K \cdot 6\,H_2O + 0{,}74(MgCl_2 \cdot 10{,}7\,H_2O \cdot 0\,KCl)$$

darstellen. Bei 167,5° war das aus der Schmelze ausgeschiedene Salz reines KCl, u. die Schmelze selbst hatte die Zus. $(MgCl_2 \cdot 6\,H_2O) \cdot 0{,}25\,KCl$ = $100\,H_2O \cdot 16{,}67\,MgCl_2 \cdot 4{,}17\,KCl$. Die Umwandlung bei dieser Temperatur entspr. demnach der Gleichung:

$$MgCl_3K \cdot 6\,H_2O = 0{,}75\,KCl + (MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \cdot 0{,}25\,KCl).$$

Fernere Beobachtungen zeigten, daſs die Schmelztemperatur 167,5° erniedrigt wird durch Zusatz von solchen Körpern, die sich bei der Schmelzung nicht als solche bilden. Während Chlorkaliumzusatz **keinen** Einfluſs ausübt, wird durch Magnesiumchlorid oder das niedere Hydrat $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ der F. auf 152,5° herabgedrückt; die Schmelze hat dann die Zus. $MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl$ = $100\,H_2O \cdot 20\,MgCl_2 \cdot 2{,}4\,KCl$, entsprechend der Gleichung:

$$MgCl_3K \cdot 6\,H_2O + MgCl_2 \cdot 4\,H_2O = 0{,}76\,KCl + 2(MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl).$$

Dieselbe Schmelzerscheinung bei 152,2° tritt aber auch ein, wenn man Carnallit durch Erhitzen teilweise entwässert. Die Schmelze hat dann ebenfalls die Zus. $MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl$:

$$MgCl_3K \cdot 6\,H_2O = H_2O\ (\text{Dampf}) + 0{,}88\,KCl + (MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl).$$

Bei 167,5° scheidet also Carnallit 75% des Chlorkaliums fest aus; nach teilweiser Entwässerung bei 152,5° 88%. Eine dritte Umwandlung tritt bei weiterer Entwässerung ein. Die bei 152,5° bestehende Schmelze $MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl$ zerfällt vollkommen in $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und KCl:

$$MgCl_2 \cdot 5\,H_2O \cdot 0{,}12\,KCl - H_2O\ (\text{Dampf}) = MgCl_2 \cdot 4\,H_2O + 0{,}12\,KCl,$$

d. h. der Carnallit erfährt folgende totale Spaltung:

$$MgCl_3K \cdot 6\,H_2O - 2\,H_2O\ (\text{Dampf}) = MgCl_2 \cdot 4\,H_2O + KCl.$$

B. **Ergänzende Löslichkeitsbestimmung und graphische Darst. der Existenzbedingungen von Carnallit.** Für die graphische Darst. der beim Carnallit festgestellten Gleichgewichtsverhältnisse werden die Löslichkeitsbestimmungen noch einmal zusammengestellt, resp. ergänzt. 1. Unterhalb —12°: Gesättigte Lsg. von Magnesiumchloridokto- und -dodekahydrat (die bei diesen Temperaturen noch gel. bleibende sehr geringe Menge KCl kann vernachlässigt werden (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 77; C. **97**. I. 846). — 2. Magnesiumchlorid-tetra- u. -bihydrat mit Chlorkalium oberhalb 152,5°. — 3. Das Carnallitfeld. a. Sättigung an Carnallit u. Magnesiumchlorid bis 152,5°, b. Sättigung an Carnallit und Chlorkalium bis 152,5°, c. das Carnallitfeld oberhalb 152,5°.

III. **Zusammenfassung der über Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Carnallit vorliegenden Daten.** Die gewonnenen Resultate lassen sich an der Hand der der Abhandlung beigegebenen Kurven leicht übersehen; ohne dieselben ist eine übersichtliche, kurze Darst. unmöglich; es wird deshalb hier nur das letzte Kapitel wiedergegeben, welches sich mit den praktischen Folgerungen bezüglich B. und Spaltung des Carnallits beschäftigt:

B. **Anwendungen.** 1. Darst. von Carnallit. Aus Lsgg. von KCl und $MgCl_2$ kann sich Carnallit nur zwischen —12° und 167,5° bilden; unterhalb —12° entsteht KCl und $MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ oder $MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$; oberhalb 167,5° KCl und $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ oder $MgCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Zwischen den beiden Grenztemperaturen sind die Bedingungen der B. des reinen Doppelsalzes je nach der Temperatur verschieden. Bei 25° tritt nur reiner Carnallit auf, falls das Verhältnis zwischen KCl u. $MgCl_2$ innerhalb sehr enger Grenzen liegt:

$100\,H_2O \cdot 10{,}5\,MgCl_2$ auf 0,2 KCl giebt schon $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$
„ „ 9,9 „ „ „ „ „ „ KCl.

Bei 100° mufs die KCl-Menge ebenfalls verhältnismäfsig gering sein, aber der $MgCl_2$-Gehalt kann zwischen 10,8 u. 14,2 auf etwa 0,4 KCl für 100 H_2O wechseln. — 2. Spaltung von Carnallit. Prinzipiell sind zwei Gruppen von Methoden zu unterscheiden, je nachdem dieselben sich auf die Löslichkeitsverhältnisse oder die neu aufgefundenen Umwandlungserscheinungen gründen. Auf den Löslichkeitsverhältnissen beruhen die bis dahin im Grofsen befolgten Methoden. Sie gründen sich auf die eigentümliche Zus. der an Carnallit u. Chlorkalium gesättigten Lsg.:

bei 25° $100\,H_2O \cdot 9{,}9\,MgCl_2 \cdot 0{,}2\,KCl$.

Einfache Berührung von Carnallit mit W. führt also KCl-Ausscheidung herbei, die bei 25° nach der Gleichung:

$$MgCl_2K \cdot 6\,H_2O + 4\,H_2O = 0{,}98\,KCl + 0{,}1 \cdot (100\,H_2O \cdot 9{,}9\,MgCl_2 \cdot 0{,}2\,KCl)$$

bis zu 98% des Gesamtchlorkaliums gehen kann. Die Lauge scheidet den Carnallit aus, bis bei 25° eine Zus. $100\,H_2O \cdot 10{,}5\,MgCl_2 \cdot 0{,}2\,KCl$ erreicht ist; danach treten Carnallit und $MgCl_2$ zusammen auf. Andererseits ist durch die obigen Löslichkeitsverhältnisse die Möglichkeit gegeben, aus einer, etwa aus Carnallit dargestellten, chlorkaliumhaltigen Lsg. durch Zusatz von $MgCl_2$ fast sämtliches KCl zu fällen.

Die Umwandlungserscheinungen führen ferner zu folgenden Spaltungsweisen:

a. Unterhalb —12° oder oberhalb 167,5° liefse sich der Carnallit aus seiner Lsg. quantitativ als Chlorkalium u. $MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ oder $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ erhalten.

b. Carnallit, ohne Zusatz von W. auf 167,5° im geschlossenen Gefäfs erhitzt, würde unter Abspaltung von 75% seines KCl-Gehaltes zerfallen. Die in irgend einer Weise abgetrennte Schmelze würde, bis 116° abgekühlt, zur Carnallitausscheidung führen unter Zurücklassung einer Schmelze von der Zus. $MgCl_2 \cdot 6{,}18\,H_2O \cdot 0{,}025\,KCl$. Eine Operation würde also 75% KCl, 75% geschmolzenes $MgCl_2$ (mit wenig KCl verunreinigt) u. 25% unveränderten Carnallit ergeben. Eine zweite Operation liefse nur noch 6,25% Carnallit ungespalten.

c. Durch Entwässern von Carnallit entsteht beim F. 152,5° ein Prod. $MgCl_2KCl \cdot 5\,H_2O$, im wesentlichen eine Mischung $MgCl_2K \cdot 6\,H_2O + MgCl_2 \cdot 4\,H_2O +$ KCl. Bei weiterem Erhitzen über 152,5° findet dann eine Umwandlung statt, die zu 0,88 KCl + ($MgCl_2 \cdot 0{,}12\,KCl \cdot 5\,H_2O$) führt. Wird nach Trennung die Schmelze mit 1 Mol. W. gemischt u. dann auf 116° abgekühlt, so ist fast sämtliches KCl als Carnallit abgeschieden und durch Pressen vom geschmolzenen $MgCl_2$ zu trennen. Eine Operation führt also hier zu 88% des KCl als solchem, neben 88% geschmolzenen $MgCl_2$ und 12% unveränderten Carnallits. Eine zweite Operation würde diese Menge auf 1,44% zurückführen. (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 307—27.) Meyer.

J. H. van't Hoff u. **F. B. Kenrick**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. IV. Die Existenzbedingungen u. Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit.* I. Darstellung und Analyse. Tachhydrit hat die Zus. $2\,MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\,H_2O$. Das Mineral ist von de Schulten künstlich dargestellt worden aus einer Lsg., die 200 g $CaCl_2$ auf 150 g $MgCl_2$ enthielt.

II. Hauptverhältnisse. Tachhydrit läfst sich auffassen als Carnallit, in dem zwei Atome K durch Ca ersetzt sind: Tachhydrit $= 2\,MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\,H_2O$, Carnallit $= 2\,MgCl_2 \cdot K_2Cl_2 \cdot 12\,H_2O$ (verdoppelte Formel). a. Die Bildung des Tachhydrits bei 21,95°. Bei Zimmertemperatur bildet sich aus einer Lsg. von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ kein Tachhydrit. Bei 21,95° zerfällt das Doppelsalz unter Wärmeentw. in seine Komponenten:

$$2MgCl_2 \cdot 6H_2O + CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O + 6H_2O.$$

Die gesättigte Lsg. hat bei 21,95° die Zus.: 100 H_2O, 4,92 $MgCl_2$, 9,27 $CaCl_2$. Von dieser Temperatur aus entwickeln sich drei Löslichkeitskurven: eine, die, nach tieferen Temperaturen gehend, der Sättigung an der dann nur existenzfähigen Einzelsalzmischung entspricht; zwei andere, bei ansteigender Temperatur sich ausbildende Kurven entsprechen Sättigung an Tachhydrit und je einem der beiden Einzelsalze. Die Erscheinungen, welche neben dieser Tachhydritbildung auftreten, entwickeln sich beim Verfolgen der beiden Löslichkeitskurven für ansteigende Temperatur. Auf der einen, welche gleichzeitiger Sättigung von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und Tachhydrit entspricht, spielen sich die Umwandlungen vom Hexahydrat in Tetra- u. Bihydrat ab; auf der anderen, welche Sättigung am $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ entspricht, gehen die Umwandlungen dieses letzteren vor sich, bis Temperaturen erreicht werden, bei welchen die getrennten Salze zusammen weniger W. enthalten, als Tachhydrit, wonach ein Zerfall des letzteren stattfindet. Dies tritt oberhalb 116,67° durch die B. von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ein ($CaCl_2$ ist dann als $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ vorhanden). — b. Die Umwandlungstemperatur von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, 116,67°, ist dieselbe, wie bei Abwesenheit von Tachhydrit (vergl. Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 47; C. **97**. I. 845). c. Die Umwandlungstemperatur von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in $CaCl_4 \cdot 4H_2O$ liegt bei Ggw. von Tachhydrit bei 25° (bei Abwesenheit des letzteren bei 29,2°). Bei dieser Temperatur sind also $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ neben Tachhydrit im Gleichgewicht mit einer Lsg., deren Zus. sich zu 100 H_2O, 3,39 $MgCl_2$, 11,88 $CaCl_2$ ergab.

III. Ergänzende Löslichkeitsbestimmungen und graphische Darstellung. Nach Feststellung der Umwandlungserscheinungen wird durch einige Löslichkeitsbestimmungen das Material ergänzt und das Gesamtverhalten graphisch wiedergegeben.

Für die Bildungsverhältnisse des natürlichen Minerals ergiebt sich, dafs die Ausscheidung oberhalb 21,95° stattgefunden hat. Diese Temperatur wird durch die Anwesenheit sonstiger Meeressalze wegen deren geringer Löslichkeit bei Sättigung an Tachhydrit kaum beeinflufst. (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 328—35.) MEYER.

K. W. Charitschkoff, *Zur Chemie der naphtabildenden Prozesse.* Vf. schlägt für die südrussischen Vorkommen von Naphta folgende Systematisierung vor:

I. *Paraffinhaltige* (4—5%) *Naphta.* Vorkommen des transkaspischen (aralokaspischen) Beckens. D. der Fraktion 270—310° nicht über 0,825. Besitzt die chemischen Eigenschaften der Grenz-KW-stoffe. Der Destillationsrückstand ist von vaselinartiger Beschaffenheit.

II. Vollkommen oder verhältnismäfsig *paraffinfreie Naphta* des ciskaspischen (krim-kaukasischen) Beckens. D. der Fraktion 270—310° = 0,860.

A. Rückstand teerig, dessen D. über 0,94 (Typus des Vorkommens von Grosny).

B. Rückstand ölig, dessen D. nicht über 0,910 (Typus des Bakuöls).

Der Paraffingehalt erweist sich als sehr charakteristisches Merkmal für Erdöle bestimmter Herkunft. Die Thatsache der fast vollkommenen Abwesenheit von Ozokeritlagern in dem Gebiete des paraffinfreien, ebenso wie deren Gegenwart neben V. des paraffinhaltigen Erdöls spricht sehr gegen die Theorie, welche das Erdöl durch Zers. des aus dem Tierfett — analog dem Leichenwachs — gebildeten festen Bitumens (Ozokerit) entstanden sehen will; es scheint vielmehr, dafs, umgekehrt, das Paraffin seine Entstehung u. Ablagerung dem Verdunsten des Erdöls, bei gleichzeitiger Oxydation desselben verdankt, dafs folglich letzteres auf synthetischem, nicht auf analytischem Wege entstanden ist.

Vf. verwirft die Theorie von der animalischen Abkunft des Erdöls. Beweisfähig für dieselbe seien weder ENGLER's Verss. — da, sollte die B. von Erdöl in der

Natur irgendwo auf demselben Wege vorgegangen sein, wie in den diesbezüglichen Laboratoriumsverss., es sich gleich wieder zers. haben würde —, noch die Versuche SINGER's, DICKHOF's und ALBRECHT's (Ref. in den „Arbeiten der Bakuer Abteilung des kaiserl. russ. Technischen Vereins"), die vermittels starken Druckes aus tierischen Fetten ein Prod. mit allen Eigenschaften des Erdöls erhielten; die tierischen Fette seien chemisch sehr widerstandsfähige Verbb., u. gegebenenfalls hätte man neben den Naphtalagern auch Tierfettlager von entsprechender Mächtigkeit finden müssen. Auch das von DICKHOFF (l. c.) entdeckte analoge chemische Verhalten des Thrans und des Erdöls (aus beiden bildet rauchende H_2SO_4 die sog. Tumenolsulfoss.) sei nicht beweisend für deren genetischen Zusammenhang.

Die Astrospektralanalyse, sowie Befunde in Meteoriten (vgl. MELIKOFF u. KRZYZANOWSKI, Analyse des Meteoriten vom Dorfe Migeja, Gouv. Cherson [Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **1896**. Heft 7]) beweisen die Anwesenheit von KW-stoffen auf anderen Weltkörpern. Wie dort, so sei auch auf der Erde das Erdöl rein anorgan. Ursprungs, u. zwar sei es, entspr. den Annahmen von SOKOLOFF u. MENDELEJEFF (u. BERTHELOT, Ref.), aus den Metallcarbiden entstanden. — Vf. hat dem Studium der Einw. von *Salzlösungen* (nicht wie bis jetzt von destilliertem W.) auf Eisencarbid eine Reihe von Verss. gewidmet. In Anwendung kamen Feilspäne des grauen Gufseisens (3,06% C) und 10%ig. Lsgg. von $MgCl_2$, $MgSO_4$ und NaCl, teils für sich, teils mit CO_2 gesättigt. Wie die Analyse der dabei entstehenden Prodd. zeigt, verläuft die Rk. ersterenfalls nach dem Schema:

$$2FeC + 4MgCl_2 + 2H_2O = 2FeCl_2 + 2MgO \cdot MgCl_2 + C_2H_4,$$

in Ggw. von CO_2 dagegen nach der Gleichung:

$$2FeC + MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2 = FeCl_2 + FeCO_3 + MgCO_3 + C_2H_4.$$

Die in diesen Rkk. entstehenden KW-stoffe wurden nicht näher untersucht. Durch konz. H_2SO_4 durchgesaugt, lösen sie sich in ihr zum gröfsten Teil u. bilden bei längerem Stehen und nachfolgender Verdünnung das charakteristische Pech und die aufschwimmenden Öltropfen, wie man sie bei Zers. von Gufseisen mit SS. erhält. — Vf. erklärt die B. des Erdöls in der Natur durch andauernde Einwirkung von Salzlösungen auf Carbide unter Druck und führt zur weiteren Unterstützung seiner Hypothese die Zus. einiger das Erdöl begleitenden Wasservorkommen an, die in ihrer Zus. mit dem bei obigen Verss. erhaltenen ziemliche Übereinstimmung zeigen:

	I.	II.		I.	II.
NaCl	32,373	37,898	MgJ_2	0,038	Spuren
$CaCl_2$	0,648	0,140	$MgCO_3$	2,337	0,341
$MgCl_2$	0,515	0,120	FeO	0,029	0,009
$MgCO_3$	0,798	0,140	SiO_2	0,077	0,058
$MgBr_2$	0,092	0,105	P_2O_5	—	0,02

(Gramme im Liter; Analyse von POTYLITZIN), und eines W. aus der Umgegend von Derbent (Analyse des Vf.; Gramme im Liter):

NaCl	25,9300	$CaCO_3$	0,0554	$MgCO_3$	0,1900
$MgCl_2$	0,8690	$SrCO_3$	0,1270	SiO_2	0,0246
MgJ_2	0,0153	$FeCO_3$	0,0748	Org. Verbb.	0,0242

(Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 151—71. [7/11. 96.].) PINKUS.

Analytische Chemie.

Hugo Erdmann, *Über eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hilfe des Telephons.* Die Leitfähigkeit äquivalenter Lsgg. von solchen Elektrolyten, deren chemische Eigenschaften sehr ähnlich sind, ist nahezu gleich und demgemäſs die Leitfähigkeit dieser Salze in Lsgg. von gleichem Prozentgehalt nahezu proportional ihren Molekulargewichten. So ist die Leitfähigkeit einer 5%igen Bromkaliumlsg. 1,47 mal so groſs, als die einer 5%igen Chlorkaliumlsg. Liegen Gemische aus beiden Salzen vor, so ändert sich für gleichprozentige Lsgg. die Leitfähigkeit nahezu in dem Verhältnis, welches sich nach der Mischungsregel aus der Zus. des Gemisches und der Leitfähigkeit der Komponenten berechnen läſst. Die Leitfähigkeit einer 1%igen Lsg. gleicher Gewichtsteile KCl u. KBr ist das Mittel aus der Leitfähigkeit 1%iger Chlorkalium- und 1%iger Chlornatriumlsg. Dies Verhalten benutzt der Vf., um aus der Leitfähigkeit — also unter Anwendung eines Telephons — die Zus. von Gemischen zweier ähnlicher Salze festzustellen. Fig. 30 stellt eine Brückenanordnung vor. Es werden die Widerstände W und W^1 verglichen, die mit den zu vergleichenden Fll.

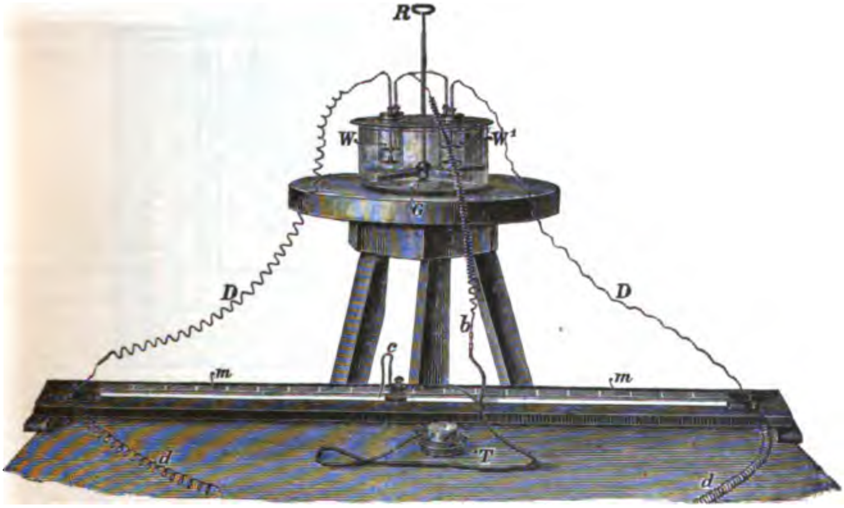


Fig. 30.

beschickt werden. Das Glasgefäſs G enthält W. von Zimmertemperatur und ist mit dem Rührer R versehen. Der Brückendraht b zweigt zwischen W und W' ab und geht durch das Telephon T und den Kontakt c, welcher auf dem Meſsdraht m gleitet. Der induzierte Strom wird durch die Drähte d zugeführt, die Zweigströme durch die Drähte D. Man verschiebt den Kontakt, bis Tonminimum eintritt, und erhält das Verhältnis der Widerstände in den Gefäſsen W und W' aus der Stellung des Kontaktes c. Vergleicht man z. B. eine Chlorkaliumlsg. mit einer Bromkaliumlsg. gleicher Konzentration und bestimmt das Verhältnis der Widerstände, so kann man, wenn man an Stelle der Bromkaliumlsg. eine gleich konzentrierte Lsg. ein Gemisches von Bromkalium und Chlorkalium einschaltet, aus der Änderung dieses Verhältnisses die Zus. des Gemisches ermitteln. Kontrollvers. mit Gemischen von Chlorkalium u. Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium, Bromkalium u. Jodkalium, Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat ergaben für die Zus. der Gemische Zahlen, die im Durchschnitt

um etwa 0,2°/₀ von den richtigen Zahlen abwichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1175—82. 14/6. Halle.) BODLÄNDER.

Ferd. Fischer, *Beiträge zur Gasuntersuchung.* Zur Bestimmung des *Brennwertes von Heizgas* wird das Kalorimeter Fig. 32 benutzt (vergl. Z. angew. Ch. **1893.** 576; C. **93.** II. 1012) und der im Durchschnitt abgebildete Brenner Fig. 31. Bei diesem wird durch *m* Luft zugeführt, welche durch das innere 1,5—2 mm weite Rohr und den Raum zwischen den beiden äufseren Rohren austrittt. Mit dem Luftdruck eines gewöhnlichen Glockengasometers wird in diesem Brenner eine nach unten gerichtete völlig entleuchtete Flamme erhalten. Dieser Brenner wird an Stelle von *a*

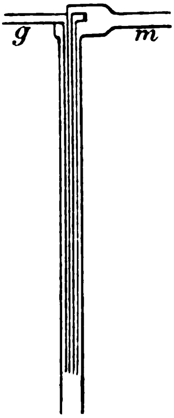


Fig. 31.

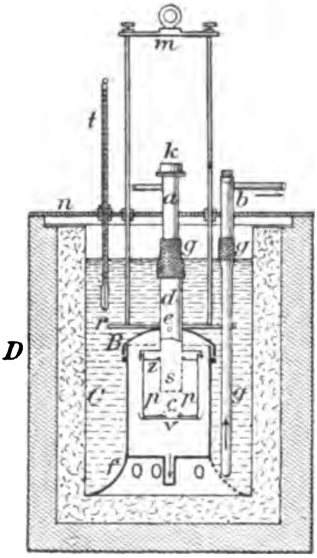


Fig. 32.

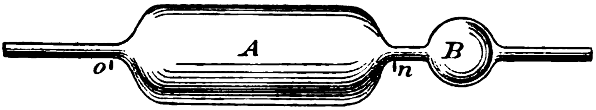


Fig. 33.

in Fig. 32 mittels Gummischlauch eingesetzt. Die weitere Handhabung des Kalorimeters bedarf unter Verweis auf die Figur keiner Erklärung. Die Gaszufuhr wird auf 500 ccm Leuchtgas oder 700—800 ccm Wassergas, bezw. Mischgas per Minute geregelt; an Luft für Leuchtgas das 7—8fache, für Wassergas 3—4fache, für Mischgas 2—2½fache zugeführt. Der entzündete Brenner wird zwei Minuten lang zur Bestimmung eingeführt. Für Transport von Gasproben wird das Glasrohr Fig. 33 benutzt, dessen Raum von *o* bis *n* ausgemessen ist. Bei der Bestimmung wird dies Rohr mit dem Ende *o* an *g* Fig. 31 angeschlossen; der angezündete Brenner in das Kalorimeter geführt, sobald die Verdrängungsfl. des Gases bis *n* gestiegen, und der Gasstrom abgesperrt, sobald *o* erreicht ist.

Vf. versuchte, bei Analyse von Leuchtgas die Schwefelsäureprobe durch A. als Absorptionsfl. zu ersetzen. Hierbei ist zu beachten, daſs A. auſser Bzl. besonders CO_2, C_2H_4 und C_6H_6 löst. Um Absorption von CH_4, CO u. N auszuschlieſsen, wird der A. zuvor mit gleichem Volum Leuchtgas geschüttelt, dem durch A., Bzl., C_2H_4 u. C_6H_6 entzogen worden sind. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 349—52. 1/6.)

Schmitz-Dumont.

J. Kant Smith und J. W. Towers, *Apparat für Gasanalyse* (Figg. 34 bis 36). Für die genauere Bestimmung von CO_2 und H_2S im Leuchtgas ist die Anwendung von reinem W. oder von W., welches mit dem Gas gesättigt ist, nicht geeignet. Besser ist Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Die Gasproben werden in dem App. (Fig. 34) gesammelt, der mit Quecksilber gefüllt ist. Die obere Kugel ist mit einem kapillaren Dreiweghahn verschlossen, der durch eine ringförmige Erweiterung und einen Kautschukring so in der Bohrung befestigt ist, daſs er auch durch starken Quecksilberdruck nicht herausgeschleudert werden kann. Ein Kautschukrohr dient zum Füllen der Kugel, ein gebogenes Glasrohr mit Hahn zum Entleeren bei der Probenahme.

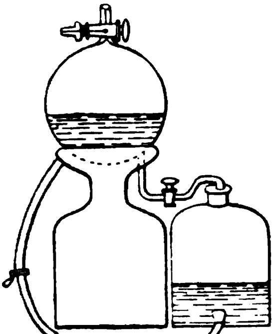


Fig. 34.

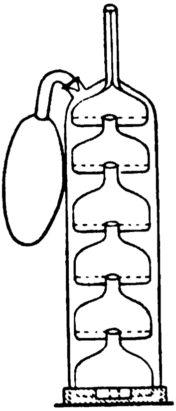


Fig. 36.

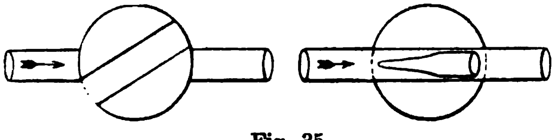


Fig. 35.

Die eine Bohrung des Hahnes dient dazu, die Gasleitung durch Druck oder Zug vor der Probenahme mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Um bei Entnahme einer Durchschnittsprobe während längerer Zeit aus strömendem Gas den Abfluſs des Quecksilbers möglichst gleichmäſsig und langsam zu gestalten, bringt man wie in Fig. 35 in die Bohrung des Hahnes ein konisches, gut passendes Kapillarrohr, welches an der Spitze passend ausgezogen ist. Dadurch wird bewirkt, daſs Verunreinigungen des Quecksilbers sich in dem Raum um die Spitze der Kapillaren ansammeln, ohne den Quecksilberstrom aufzuhalten. Der eigentliche Absorptionsapparat ist nach Art des Orsat'schen Apparates eingerichtet, aber von solcher Form, daſs Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden kann und daſs keine leer bleibenden Kapillarräume auftreten. Die Meſsbürette ist mit einem oben offenen, ziemlich weiten Niveaurohr für die Ablesung verbunden. Die Absorptionsgefäſse (Fig. 36) bestehen aus einer Reihe pilzförmiger Glaskugeln, die so eingerichtet sind, daſs in jeder Kugel immer eine Schicht der absorbierenden Fl. zurückbleibt, wodurch die absorbierende Ober-

fläche vergröfsert wird, ohne dafs Gasblasen bei der Überführung in das Mefsgefäfs zurückbleiben können. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 400—3. 31/5. Liverpool Section [5/5.*].)

BODLÄNDER.

A. Rössing, *Über die Anwendbarkeit des kohlensauren Ammons in der Wasseranalyse.* Bei der Bestimmung des Glührückstandes in Wässern ist eine vollkommene Übereinstimmung des Glührückstandes mit der Summe der ermittelten Einzelbestandteile aus bekannten Gründen nicht zu erwarten; immerhin ist möglichste Annäherung beider Werte zu erstreben. Der Einflufs des $(NH_4)_2CO_3$ auf die Bestandteile des Glührückstandes war bisher wenig untersucht, zum Teil falsch gedeutet worden. So bewirkt OHLMÜLLER die Regenerierung der Asche deshalb mit CO_2-haltigem W. (also nach HEINTZ' und BUNSEN's Vorgange; der Ref.), weil Alkalichloride durch $(NH_4)_2CO_3$ partiell in Carbonat verwandelt werden könnten. — Genaue Versuche ergaben nun, dafs $(NH_4)_2CO_3$ weder auf Alkalichloride, noch auf Alkalisulfate im geringsten zers. einwirkt, Verluste können nur durch Verdampfen der Salze selbst eintreten. Bei $CaSO_4$ und $MgSO_4$ ist dagegen eine bedeutende Abspaltung von SO_3 zu beobachten.

HEINTZ' Verf. (Z. anal. Ch. **5**. 11) mit CO_2-haltigem W. liefert dagegen relativ sehr brauchbare Werte. MOHR's Verf., bei $MgCl_2$-haltigen Wässern mit gewogenen Mengen Na_2CO_3 zu arbeiten, würde bei Ausschlufs von $(NH_4)_2CO_3$ u. niedriger Glühtemperatur konstante Werte erzielen lassen; allein auch hier sind Fehler unvermeidlich, da basisches Magnesiumcarbonat gebildet wird. Besser erscheint die Verwendung von K_2SO_4 nach TILLMANN, da sich das Doppelsalz $MgSO_4 \cdot K_2SO_4$ neben KCl bildet. Arbeitet man statt mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsgg. mit festem $(NH_4)_2CO_3$, so sind die Fehler zwar erheblich geringer, und es tritt bald Gewichtskonstanz ein, jedoch erscheint dieses Verf. nicht ratsam, weil durch Glühen entstandenes CaO in tieferen Schichten sich der Einw. entziehen kann, u. weil geringe SO_3-Verluste bei erstmaliger Behandlung mit dem Salz auftreten. HEINTZ' Verf. erscheint daher als das rationellste. (Z. anal. Ch. **36**. 359—69. Juni. Braunschweig. Lab. von Dr. R. FRÜHLING u. Dr. J. SCHULZ.)

HEFELMANN.

L. Wolman, *Beitrag zur quantitativen Elektrolyse von Schwermetallen.* Vf. unterzog die elektrolytische Bestimmung von Cu, Ag, Pb, Mn, Zn, Co, Ni, Fe, sowie die elektrolytische Trennung dieser Metalle einer Nachprüfung, deren Resultate mit denen von CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Berlin 1897 (C. **97**. I. 1005), NEUMANN (Chem.-Ztg. **20**. 381; C. **96**. II. 64; Z. f. Elektrochemie **2**. 231. 252. 269; C. **95**. II. 690. 802. 905), M. HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1585; C. **96**. 317), E. WAGNER (Z. f. Elektrochemie **2**. 613; C. **96**. II. 59), C. ENGELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3182; C. **96**. I. 327) etc. übereinstimmend zu folgenden Schlüssen führen: Den rein chemischen Bestimmungen an Genauigkeit u. Schnelligkeit gleichwertig ist die elektrolytische, von Cu in saurer oder Ammonoxalatlsg., von Pb als PbO_2 aus salpetersaurer Lsg., von Ag aus salpetersaurer oder KCy-Lsg. Bei Fe u. Mn erfordert elektrolytische Bestimmung zu lange Zeit und zu sorgfältige Überwachung gegenüber chemischen Methoden. Auf elektrolytischem Wege werden vorteilhaft getrennt Zn von Cu, Ni von Cu, Cd von Zn. (Z. f. Elektrochemie **3**. 537—45. 20/6. Techn. Hochschule Stuttgart.)

SCHMITZ-DUMONT.

E. Riegler, *Über eine sehr empfindliche Reaktion auf Nitrite, wie auch über die quantitative Bestimmung derselben auf kolorimetrischem Wege.* Die Rk. mit Naphtolreagens (Pharm. Centr.-H. **38**. 223; C. **97**. I. 1171) eignet sich sehr gut zur kolorimetrischen Bestimmung von N_2O_3. — Man löst 0,406 $AgNO_2$ in h. W., fügt NaCl hinzu, verd. auf einen Liter, läfst den AgCl-Nd. absetzen, entnimmt 10 ccm der klaren Fl. u. verd. abermals auf einen Liter. Von dieser Lsg., die 0,1 mg N_2O_3 in 100 ccm enthält, giebt man 100 ccm in einem Kolben, fügt 20—30 Tropfen Naphtol-

reagens hinzu, ferner 4 Tropfen konz. HCl und läßt nun 20 Tropfen konz. NH_3-Lsg. zufließen. Beim Umschütteln färbt sich die Mischung rosenrot. Diese stets frisch zu bereitende Typusfärbung wird in ein Kolorimeter gegeben u. mit einer in gleicher Weise behandelten Vers.-Lsg. verglichen. Enthält letztere in 100 ccm >0,1 mg N_2O_3, so ist dieselbe mit W. zu verd. Auf diese Weise lassen sich noch 0,05 mg N_2O_3 in einem Liter W. quantitativ bestimmen. — Statt des fl. Naphtolreagenses läßt sich auch hier das Pulver des festen Gemisches gleicher Teile Naphtalins. und β-Naphtol verwenden. (Z. anal. Ch. **36**. 377—78. Juni. Jassy.) HEFELMANN.

K. Ulsch, *Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch Elektrolyse.* In schwefelsaurer Lsg. ist bereits früher durch Anwendung einer galvanisch verkupferten Kathode die Überführung von HNO_3 in NH_3 quantitativ erreicht worden: die Kathode wurde indes durch Verdichtung des Cu bald unwirksam. Die Regeneration der Kathodenwirksamkeit erreicht Vf. einfach durch Erhitzen der Kathode zum Glühen und Ablöschen in W. Als Kathode dient eine cylinderische Spirale erhalten durch Aufwickeln von 2 m weichem, etwa 1,4 mm starkem Cu-Draht auf eine Glasröhre von 15 mm. Durchmesser, so daſs ca. 40 dicht neben einander liegende Windungen entstehen. Die Spirale wird auseinander gezogen, bis ihre Höhe etwa 70 mm beträgt. Das eine Ende des Drahtes 15 m lang in der Richtung der Cylinderaxe abgebogen, dient der Stromzuführung. Als Anode wird ein gerader Platindraht 1 mm stark 20 cm lang benutzt, als Zersetzungszelle ein Probierrohr von 20 mm Weite und 17 cm Länge. Die Elektroden werden mittelst Gummistopfens eingesetzt, die Anode in der Spiralenaxe liegend durch eine zentral den Stopfen durchsetzende Glasröhre geführt, welche zugleich der Gasableitung dient. Vor jedem Versuch wird die Spirale in der direkten Bunsenflamme zu schwachem Glühen erhitzt und schnell in k. W. abgeschreckt. Vf. elektrolysierte mit 4 Volt und 1,25 Amp. Mengen von 0,1 bis 0,4 g KNO_3 gel. in 10 ccm N.-H_2SO_4 + 10 ccm W. Sobald H-Entwickelung eintrat, waren etwa 90% HNO_3 reduziert, nach weiteren 10 Minuten 100%. Die starke Selbsterwärmung der Fl. befördert die Reduktion. Durch Rücktitrieren der S. wurde schlieſslich NH_3 bestimmt. Für Mengen von 0,1 bis 0,2 g KNO_3 waren die Resultate genau; statt 13,86% N wurden 13,90—13,83% gefunden. Für gröſsere Mengen war der Überschuſs an S. zu gering; es ergab sich mit 0,3 g 13,77% mit 0,4 g 13,58% N. Die Anwendbarkeit dieses Verf. wird durch die den Nitraten meist beigemengten anderen Verbb. sehr beschränkt insbesondere durch Chloride, sie hat deshalb nur für reine Nitrate Wert. (Z. f. Elektrochemie **3**. 546—47. 20/6. Labor. d. Akad. f. Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan.) SCHMITZ-DUMONT.

Woy, *Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid. (Zweiter Teil.)* Vf. wendet die von ihm ausgearbeitete Methode (s. S. 66) nunmehr auf die Analyse von Düngemitteln und Aschen an und erhält auch hier ausgezeichnete Resultate.

Im Folgenden werden nur kurz die endgültigen Vorschriften für die Behandlung der verschiedenen Prodd. wiedergegeben:

S u p e r p h o s p h a t e. 25 ccm der auf übliche Weise hergestellten Lsg. der wasserlöslichen Phosphors. werden mit 10 ccm Salpeters. u. 30 ccm Ammonnitrat bis nahe zum Sieden erhitzt und 100 ccm kochende 3%ig. Molybdänlsg. eingegossen. Die Fällung wird einmal durch Dekantation mit 50 ccm Waschfl. ausgewaschen, in 10 ccm Ammoniak gel., nach Zusatz von 20 ccm Ammoniumnitrat, 30 ccm W., 1 ccm Molybdänlsg. kochend durch 20 ccm Salpeters. gefällt. Filtrationen nach je 15 Min. durch Goochtiegel, wie angegeben. Drei Parallelbestimmungen stimmten wie folgt überein: 17,964, 17,954, 17,956% P_2O_5. Zur Kontrolle zieht Vf. nicht die Magnesiumpyrophosphatmethode heran, welche nach den Feststellungen von NEUBAUER u. MEINEKE keinen Anspruch auf groſse Genauigkeit machen kann, sondern er fügt zu den Fil-

traten von den Fällungen der Phosphors. eine Natriumphosphatlsg. von bekanntem Gehalte zu und bestimmt nunmehr die Phosphors. von neuem. Da die gefundene Menge P_2O_5 mit der zugefügten genau übereinstimmt, so ist zu schliefsen, dafs auch die Bestimmung der P_2O_5 in der ursprünglichen Superphosphatlsg., die ja unter denselben Bedingungen — bei Ggw. derselben verunreinigenden Stoffe etc. — vorgenommen wurde — ebenfalls absolut richtige Zahlen lieferte. In ähnlicher Weise wird auch bei den übrigen Prodd. die Kontrolle ausgeführt.

Thomasschlacken. a. Gesamtphosphorsäure. 5 g Thomasmehl werden im 300 ccm-Rundkolben (KJELDAHL-Kolben) mit 50 ccm konz. H_2SO_4 $^1/_2$ Std. gekocht. Die noch fl. M. wird in W. gegossen und auf 500 ccm gebracht. 50 ccm der Lösung werden mit konz. NH_3 fast neutralisiert, 20 ccm Salpeters., 30 ccm Ammonnitrat zugesetzt u. die nahe zum Sieden erhitzte Fl. mit 120 ccm Molybdänlsg. gefällt; weiter wie oben. Zur Kontrolle wird zu einer Thomasmehllsg., deren Gehalt von P_2O_5 durch vorhergehende Analyse bereits bekannt ist, von vornherein eine bekannte Menge Phosphatlsg. zugesetzt und dann die Bestimmung wiederholt. Zieht man von der gefundenen Gesamtphosphors. die zugefügte ab, so ergiebt sich genau der bei der ohne Zusatz ausgeführten Bestimmung gefundene Wert.

b. Citratlösliche Phosphorsäure. Vf. macht zunächst auf die mancherlei widersprechenden Angaben aufmerksam, welche über die bei der Bestimmung der citratl. Phosphors. notwendigen Kautelen veröffentlicht worden sind, sowie auf die ungenügende Übereinstimmung der bei der Molybdänfällung einerseits u. der Citratfällung andererseits erhaltenen Resultate. Vf. verfährt folgendermafsen: Um aus der citronensäurehaltigen Lsg. die Phosphors. mit Molybdänlsg. quantitativ abzuscheiden, wird letztere doppelt so stark angewendet, als in den früheren Fällen (60 g pro Liter). Auch der Salpetersäurezusatz mufs erhöht werden. — 50 ccm der WAGNER'schen oder GERLACH'schen Lösung der Thomasschlacke werden mit 30 ccm Salpeters. und 45 ccm Ammonnitrat zum Kochen erhitzt, durch 100 ccm kochende $6^0/_0$ig. Molybdänlsg. gefällt etc. Die Phosphors. fällt frei von SiO_2 aus. — Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung. Kontrolle wie oben.

Knochenmehl. Aufschliefsung wie bei der Thomasschlacke. 50 ccm der Lsg. werden mit 11—12 ccm konz. NH_3 fast neutralisiert, mit 30 ccm Ammonnitrat, 20 ccm Salpeters. nahe zum Sieden erhitzt und durch kochende 150 ccm $3^0/_0$ig. Molybdänlsg. gefällt.

Aschen, speziell Wein- und Bieraschen. Vf. konstatiert zunächst, dafs es nicht erforderlich ist, die Verkohlung von Weinrückständen unter Zusatz von Soda u. Salpeter vorzunehmen, wie die vom Bundesrat erlassene Vorschrift verlangt, da ein Phosphorverlust durch Reduktion auch ohne diesen Zusatz bei der Veraschung nicht stattfindet. Der Sodazusatz kann höchstens dazu dienen, eventuell gebildetes Pyrophosphat in Orthophosphat zurückzuverwandeln, falls die Aschencarbonate hierfür nicht genügen sollten. Im übrigen kann man ohne Verlust mit voller Bunsenflamme glühen. Vf. hat reinen Rohrzucker mit einer bekannten Menge Phosphat versetzt, auf diese Weise verascht u. nach seiner Methode die Phosphors. gefällt u. bestimmt. Aufserdem wurden ein Kunstsüfswein, ein Ungarwein und gewöhnliche Rot- und Weifsweine analysiert und stets derselbe P_2O_5-Gehalt gefunden bei Veraschung mit starker Flamme, wie bei vorsichtigem Veraschen unter Zusatz von Soda und Salpeter. Dasselbe gilt von der Analyse von Bieraschen. Das Verf. des Vf.'s gab in allen Fällen zuverlässige Resultate. (Chem.-Ztg. **21**. 469—72. 16/6.) MEYER.

Balland, *Untersuchung von Aluminiumgeräten*. Das zu den Aluminiumgeräten der Armee gebrauchte Metall ist teils reines Aluminium, teils Aluminium legiert mit Kupfer. Ersteres mufs 99—99,5$^0/_0$ Al enthalten, die Legierungen sollen einen Gehalt von 2—3$^0/_0$ Cu haben. Zur Analyse dieser Geräte benutzt Vf. die folgenden Verff.:

1. Aluminium allein. 0,5 g kleingeschnittenes Metall werden mit 50 ccm H_2O und 10 ccm reiner HCl behandelt, u. wenn die Einw. aufhört, erwärmt (unter 100°), bis die Gasentw. aufhört. Unter diesen Bedingungen werden Si, C und Cu nicht angegriffen, dieselben werden abfiltriert, gemessen und gewogen. Zur Best. des Fe wird die eine Hälfte des Filtrats incl. Waschw. mit einer zum Lösen der Thonerde genügenden Menge überschüssiger 10%iger KOH versetzt, eine halbe Stunde erwärmt und der Nd. auf dem Filter mit einigen Kubikzentimetern 5%iger HCl versetzt, die saure Lsg. mit KOH versetzt und das Eisen dadurch bestimmt. In der anderen Hälfte der Lsg. wird dann Al + Fe ermittelt etc. — 2. Legierung von Aluminium mit Kupfer. 0,5 g zerschnittenes Metall werden mit 50 ccm H_2O und nur 5 ccm HCl versetzt, die Einw. erfolgt schneller als mit Al allein. Die Mischung wird in gleicher Weise wie oben 1 Stunde erwärmt, dann bleibt Cu vollkommen ungel. — In einer anderen Flasche wird in ähnlicher Weise auf Ggw. von Si und C untersucht. Man fügt 25—30 Tropfen reine HNO_3 hinzu und erhitzt, wodurch das Cu gel. wird, und C und Si zurückbleiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1313 bis 1315. [8/6.*].) Hesse.

H. R. Procter, *Einige Methoden der Analyse von Chromsalzen.* In der Lederindustrie mufs häufig der Gehalt der Bäder an Chroms., Chromaten oder Chromisalzen bestimmt werden. Wenn man Chrom im Leder zu bestimmen hat, mufs man die Asche, weil das geglühte Chromoxyd sich schwer löst, im Nickel- oder Platintiegel mit 3—4 Tln. Natriumcarbonat und einem Tl. Natriumsuperoxyd 15 Minuten schm., die Schmelze mindestens $^1/_2$ Stunde zur Zerstörung des Natriumsuperoxyds kochen, dann erst ansäuern und die Chroms. mit Jodkalium und Thiosulfat messen. In den Gerbefll. kann die Chroms. direkt gemessen werden, indem man eine Lsg., die nicht mehr als 0,01 g Kaliumdichromat enthalten darf, mit 10 ccm 10%iger Jodkaliumlsg. und 5 ccm konz. Salzs. kräftig schüttelt, mit $^1/_{10}$ Thiosulfat versetzt, bis die Braunfärbung verschwindet, und auf Zusatz von Stärke zu Ende titriert. Der Punkt, bei welchem das Violett der Jodstärke in das Grünblau der Chromilsg. übergeht, ist leicht zu treffen. 1 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfat entspricht 0,0049 g Dichromat oder 0,0033 g Chromtrioxyd. Die Acidität der Lsg. wird durch Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ Natronlauge gemessen. Phenolphtaleïn ist gegen neutrales Chromat neutral, gegen Dichromat und freie Chroms. sauer. Wird von der Natronlsg. weniger als $^1/_3$ der Thiosulfatlsg. verbraucht, so entspricht jeder ccm $^1/_{10}$ Natronlauge 0,01 g Chromtrioxyd oder 0,0147 g Kaliumdichromat. Der Rest der durch das Thiosulfat angezeigten Chroms. ist als neutrales Chromat zugegen. Ist der Natronverbrauch weniger als $^2/_3$ und mehr als $^1/_3$ von dem Thiosulfatverbrauch, so entspricht jeder ccm Natronlauge über $^1/_3$ 0,01 g freien Chromtrioxyds und der Rest des durch das Thiosulfat angezeigten Chroms ist als Dichromat vorhanden. Wird mehr als $^2/_3$ des Thiosulfatverbrauches an Natronlauge verbraucht, so ist alles Chrom als Chromtrioxyd und der Überschufs über $^2/_3$ in Form einer anderen S. vorhanden.

Um Chromisalz mafsanalytisch zu bestimmen, macht man die Lsg., die nicht mehr als 0,05 g Cr_2O_3 enthalten darf, mit Natronlauge deutlich alkalisch, kocht, setzt Permanganat zu, bis die klare Fl. rötlich gefärbt ist, kocht 2—3 Minuten, setzt zu der sd. Lsg. A. tropfenweise, bis die Farbe eben verschwindet, füllt auf 250 ccm auf, filtriert und bestimmt die Chroms. in einem aliquoten Teil der Lsg. mafsanalytisch mit Jodkalium und Thiosulfat. Um in Chromisalzen die Basicität zu bestimmen, versetzt man bei der Abwesenheit von Ammoniak die Lsg. mit gemessener überschüssiger Natriumcarbonatlsg., kocht, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Überschufs an Natriumcarbonat mafsanalytisch. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 412 bis 41. 31/5. Yorkshire Section. [29/3.*].) Bodländer.

Edward Geo. Ballard, *Die mafsanalytische Bestimmung des Zinks.* Um das

Ende der Titration einer ammoniakalischen Zinklsg. durch Natriumsulfid sicher zu erkennen bringt man gegen Ende der Titrierung einen Tropfen auf Silberblech. Das Silber wird durch 1 Teil Na_2S in 20000 Teilen W. nach 10—20 Sekunden deutlich geschwärzt, wird aber durch Zinksulfid nicht angegriffen. In einem blinden Versuch bestimmt man, wie viel Natriumsulfid zu reinem W. gefügt werden muſs, damit die Schwärzung des Silbers deutlich zu erkennen ist, und zieht diese Menge Natriumsulfid ab. Da bei Ggw. von sehr viel überschüssigem Ammoniak in der Kälte auch Schwefelzink das Silber ein wenig schwärzt, ist ein Überschuſs von NH_3 zu vermeiden und die Titration in der Wärme auszuführen. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 399—400. [31/5.] Liverpool Section. [5/5.*].) Bodländer.

Richard K. Meade, *Bestimmung von Blei in Bleierzen.* Man wägt von reichen Erzen 1 g, von armen Erzen mehr in eine Platinschale ein, bedeckt mit einem Uhrglas und giebt 40—50 ccm einer Mischung von 1 Teil H_2SO_4 (D. 1,84 und 3 Teilen HNO_3 (D. 1,42) hinzu, erhitzt gelinde auf dem Wasser- oder Sandbade, bis die Rk. vorüber ist, entfernt das Uhrglas, läſst dann 10—15 ccm HF zuflieſsen und erhitzt, bis SO_3-Dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen verd. man mit W. auf ca. 100 ccm, bringt die ausgeschiedenen Salze in Lsg., filtriert, wäscht erst mit 2%ig. H_2SO_4 und schlieſslich mit A. aus. Der $PbSO_4$-Nd. wird getrocknet und getrennt vom Filter verbrannt. — Bei Ggw. von viel $CaSO_4$ zieht man das Erz zuvor mit HCl aus und bestimmt Pb wie oben im unl. Rückstand, wenig $CaSO_4$ wird durch das Auswaschen des $PbSO_4$-Nd., bis zu einer Höhe von 4%, entfernt. (Journ. Americ. Chem Soc. **19**. 374—77. Mai. [5/3.* New-York Section] Virginia. Chem. Lab. Longdale Iron Co., Longdale Alleghany Co.) Hefelmann.

James S. de Benneville, *Zur Trennung der Kieselsäure von Wolframsäure.* Die Scheidung durch h. verd. NH_3 ist ungenau, weil sich merkliche Mengen SiO_2 lösen. Genaue Resultate erlangt man durch Behandeln des Gemisches von WO_3 u. SiO_2 mit HF u. einigen Tropfen H_2SO_4. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 377—79. Mai. [20/3.].) Hefelmann.

J. H. Wainwright, *Maſsanalytische Bestimmung des Bleies.* Das Verf. ist eine Modifikation der Methode von Crookes, welche darin besteht, daſs man die neutrale, bezw. sorgsam neutralisierte Nitratlsg. mit einem Überschuſs von Na-Acetat versetzt und sd. mit einer eingestellten $K_2Cr_2O_7$-Lsg. titriert (1 ccm = 0,0207 g Pb). Als Tüpfelindikator dient $AgNO_3$-Lsg. Nachdem fast alles Pb gefällt ist, kocht man die Fl. nochmals, bis der zuerst gelbe Nd. orange gefärbt ist, u. titriert dann zu Ende, wobei man nach jedem Zusatz von $K_2Cr_2O_7$-Lsg. umrührt u. den Nd. absetzen läſst. — Folgende Punkte sind zu beachten: 1. Die Pb-Lsg. sei möglichst konz. u. deutlich essigsauer; 2. die Lsg. sei frei von anderen Metallen, vor allem von solchen O-Verbb., welche $K_2Cr_2O_7$ reduzieren, insbesondere auch von SnO_2, Sb_2O_3 und Bi_2O_3; 3. die Titration geschehe in einer stets nahezu sd. Lsg.; 4. 1 ccm der $K_2Cr_2O_7$-Lsg. entspreche 0,01 g Pb; 5. die $AgNO_3$-Lsg. sei 2—3%ig. Das Verf. eignet sich besonders zur Wertbestimmung von Bleiglätte, Bleiweiſs, Mennige etc., auch zur Analyse von Sn- und Sb-haltigen Pb-Legierungen, wenn in diesen SnO_2, bezw. Sb_2O_3 völlig abgeschieden und durch Abfiltrieren von der Pb-Lsg. getrennt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 389—93. Mai. [5/3.* New-York Section].) Hefelmann.

W. Hampe, *Über die quantitative Analyse der Werkkupfer.* Vf. verwahrt sich egenüber E. Murmann's (Monatshefte f. Chemie **17**. 697; C. **97**. I. 667) Angriffen auf Vf.'s Verf. zur O-Bestimmung in Werkkupfern. Was zunächst die zur Vorbereitung der Analysenproben nötige Entfettung anbelangt, so schreibt Vf. nicht vor, mit KOH-Lsg. lange zu sd., sondern vielmehr die Kupferfeilspäne in die sd. verd. KOH-Lsg. zu schütten und das Sd. nur wenige Momente zu unterhalten. Das Auswaschen ge-

schieht durch Dekantieren mit W. und das rasche Trocknen durch Verdrängen des adhärierenden W. mit absol. A. So behandelt verändern die Kupferfeilspäne ihren Metallglanz kaum und nehmen durchaus keine braunrote Farbe an, wie MURMANN angiebt. Während der vom Vf. vorgeschriebenen Entfettung übersteigt die O-Aufnahme keinesfalls wenige Tausendstel Prozent; bei 5 Min. langem Sd. mit KOH-Lsg. und Verdunstenlassen des zurückgehaltenen Waschw. erreicht der Fehler den Wert von etwa $1^1/_2$ Hundertstel-Prozent. Der weiterhin von MURMANN monierte Wägefehler infolge des Glühverlustes der Glasröhren kommt bei schwer schm. böhmischem Kaliglas oder bei SCHOTT'schen Glasröhren nicht in Betracht. Kupferbleche und Kupferstücke statt Feilspänen zur Analyse zu verwenden, hält Vf. schon deshalb nicht für geraten, weil in diesem Falle eine Einwage von 3—10 g keine genügende Garantie für einen richtigen Durchschnitt bietet. Auch die Einrede MURMANN's, daſs Vf.'s O-Bestimmungen bei Mansfelder Kupfern viel zu hoch gewesen seien, widerlegt Vf. durch neuerdings wiederholte Bestimmungen an bereits vor 25 Jahren untersuchten Feilspänen bei übergarem, dichtgepoltem und zähgepoltem Kupfer. Die Mittel der früheren Bestimmungen differieren gegen diejenigen der jetzigen nur um 0,0088—0,0111—0,0033%. Die unter sich um mehr als die Hälfte differierenden O-Befunde MURMANN's bei ein u. demselben Kupfer führt Vf. auf Oxydation bei der Entfettung, auf Gewichtsverluste der Glasröhren beim Glühen u. a. zurück. (Fortsetzung folgt.) (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 145—47. 7/5. Clausthal. Bergakademie.) HEFELMANN.

Max H. Wickhorst, *Analyse von Phosphorbronze, Phosphorkupfer, Phosphorzinn etc.* 1. Bestimmung von P allein. Man l. 1 g Bronze in 20 ccm Königswasser, verd. mit W., übersättigt mit NH_3 und füllt auf 200 ccm auf. Darauf fällt man durch H_2S alles Cu und Sn aus, filtriert und fällt das Filtrat mit Magnesiamixtur, filtriert den Nd. im GOOCH-Tiegel ab, wäscht mit $(NH_4)_2S$-haltigem verd. NH_3 aus, löst den Nd. mit wenig verd. HCl, fällt wieder mit NH_3 und Magnesiamixtur etc.

2. Vollständige Analyse von Phosphorbronze. Man l. 0,5 g Bohrspäne in 5 ccm k. konz. HNO_3, zerreibt das Unl. gut mit dem Glasstab, fügt wenig Wasser hinzu, filtriert und wäscht mit HNO_3-haltigem W. aus. Der samt feuchtem Filter verbrannte Nd. wird stark geglüht und ergiebt SnO_2 und P_2O_5. Nach dem Wägen wird die M. mit 0,5 g Na_2CO_3 u. 1 g S im bedeckten Tiegel geschm., abkühlen gelassen, die Schm. in h. W. gel., überschüssiges NH_3 und 1 g NH_4Cl zugesetzt und nach dem Erkalten mit Magnesiamixtur P_2O_5 gefällt. Letztere Fällung wird wiederholt. SnO_2 ergiebt sich aus der Differenz der Wägung von $SnO_2 + P_2O_5$ und der aus $Mg_2P_2O_7$ berechneten Menge P_2O_5. Da ein geringer Teil von P nicht mit dem SnO_2 abgeschieden wird, so fällt man das Filtrat vom SnO_2 und Sn-Phosphat mit Mo-Lsg. und zählt die aus dem gelben Nd. gefundene P der Hauptmenge zu. — Zum Filtrat von SnO_2 und P_2O_5 fügt man NH_3 bis fast zur Neutralisation, darauf 5 ccm HNO_3, verd. mit W. auf 150 ccm, spült in eine groſse Pt-Schale über, wirft in die Lsg. ein 2 Quadratzoll groſses Pt-Blech u. elektrolysiert. Pb scheidet sich an der Schalenwand als PbO_2, Cu als Metall auf dem Pt-Blech ab. Beide Ndd. werden gewogen und aus deren Gew. Pb und Cu berechnet. Die Flüssigkeit kann noch Fe u. Zn enthalten. Man erwärmt gelinde, fügt überschüssiges NH_3 u. dann $(NH_4)_2S$ hinzu, läſst an warmem Orte absitzen, filtriert den Nd., verbrennt das Filter vorsichtig, glüht u. wägt: $Fe_2O_3 + ZnO$. Man l. beide in HCl, setzt W. zu, fällt Fe mit NH_3 etc. u. findet Zn dann aus der Differenz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 396—98. Mai. [März] Aurora, Ill.) HEFELMANN.

S. Avery u. Benton Dales, *Elektrolytische Bestimmung des Kadmiums.* Weder die Doppeloxalatmethode, noch die Abscheidung aus essigsaurer Lsg. liefern gleichmäſsige Resultate; das Cyanidverf. erheischt einen starken Strom, u. es gelingt nur

schwer, die letzten Reste des Cd zu fällen, ganz abgesehen von den an und für sich mifslichen Operationen mit KCN-Lsgg. Wie beim Zn erhält man auch beim Cd vorzügliche Resultate, wenn man in ameisensaurer Lsg. elektrolysiert. Man verwende nicht mehr als 0,1 g Cd auf 150 ccm Lsg. und arbeite mit nicht über 3,4 Volt und 0,15—0,20 Amp. Versuchsdauer 24 Stdn. — Man fügt zu der Cd-Lsg. 6 ccm HCOOH (D. 1,20) und fügt K_2CO_3 hinzu, bis zur bleibenden Trübe, die man mit HCOOH wieder wegnimmt. Alsdann giebt man noch 1 ccm HCOOH hinzu, verd. auf 150 ccm und elektrolysiert in einer Pt-Schale unter den oben vermerkten Bedingungen. Die Cd-Ndd. zeigten keine Neigung zur Oxydation und konnten tagelang im Exsikkator konstant erhalten werden. — Resultate: genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 379—82. Mai. [19/3.* Nebraska Section] Nebraska. Chem. Univ.-Lab.) HEFELM.

Hugo Mastbaum, *Zinnbestimmung in Weifsblech* 25 g des mäfsig zerkleinerten Materials (bei sehr ungleichmäfsigem Material werden bis 100 g in Arbeit genommen) werden wiederholt mit 50 ccm 10%iger HCl je 5 Minuten lang in einem Becherglas bei Siedehitze digeriert. Am Aussehen der Schnitzel wird leicht der Endpunkt der Entzinnung erkannt; meist genügen 2, höchstens 4 derartige Behandlungen mit HCl, um alles Sn in Lsg. zu bringen, wobei keine verhältnismäfsig beträchtlichen Mengen Fe gel. werden. Die farblosen, kohlefreien Sn-Lsgg. werden vereinigt auf 250 ccm gebracht, 50 ccm der Fl. mit NH_3 bis zu beginnender Fällung von $Sn(OH)_4$ dann mit 10 ccm stark gelbem Ammoniumsulfid versetzt, umgeschüttelt und zu 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert, verd. 50 ccm des Filtrats mit W., fällt mit Essigs. SnS_2 völlig aus und bringt nach gutem Absitzen (etwa 12 Stunden) den Nd. mit Hilfe einer 10%igen Ammonacetat-Lsg. auf ein Filter. Der Nd. braucht nicht ausgewaschen zu werden; scharf getrocknet, wird er geglüht unter wiederholtem Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, bis er völlig in SnO_2 verwandelt ist. Die Resultate stimmen durchaus mit denen der alten Methode überein. (Z. Angew. Ch. **1897**. 329 bis 30. 1/6. [8/4.] Lissabon.) SCHMITZ-DUMONT.

William Dancer, *Eine Methode zur Trennung von Zinn, Arsen und Antimon.* Antimonsulfid l. sich in Kalkw. unter B. von l. Sulfantimoniat oder Antimonit, Arsensulfid l. sich schnell, fällt aber nach einiger Zeit teilweise als Calciumarseniat oder Calciumarsenit, Zinnsulfid wird, ohne sich zu l., in ein Gemisch von Calciumsulfat, Calciumcarbonat mit einer unl. krystallinischen Zinnverb. verwandelt, deren Formel noch nicht sicher gestellt ist. Diese Rkk. werden vom Vf. einer bequemen und genauen qualitativen und quantitativen Trennungsmethode zu Grunde gelegt. Man schliefst die Probe, welche nicht mehr als 0,1 g Zinn enthalten darf, mit Soda und Schwefel im Porzellantiegel auf, filtriert vom Schwefeleisen etc. und neutralisiert das Filtrat, 50—60 ccm, mit Salzs., setzt Calciumcarbonat zu, um den geringen Überschufs der Salzs. zu neutralisieren, giebt 300 ccm klares Kalkw. zu und erhitzt auf 80°. Man filtriert einen Teil u., wenn dieser mit Kalkw. keinen Nd. mehr giebt, die ganze Fl., wäscht durch Dekantieren mit Kalkw. u. darauf mit h. W. u. dampft das Filtrat ein. Den Nd. bringt man möglichst vollständig vom Filter in den Kolben zurück, befeuchtet das Filter mit gelbem Schwefelammon u. wäscht mit h. W. aus. Man giebt noch 2—3 ccm Schwefelammon in den Kolben, füllt auf 400 ccm auf, kocht, setzt reinen Ätzkalk so lange zu, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, und kocht, bis das Zinn ausgefallen ist. Wenn viel Arsen zugegen war, enthält der Nd. auch etwas Arsen. In diesem Falle mufs man die Operationen wiederholen, um alles Arsen in Lsg. zu bringen. Der Nd. wird getrocknet u. geglüht, durch Kochen mit verd. Salpeters. vom Kalk getrennt, filtriert, gewaschen, geglüht und als *Zinnsäure* gewogen.

Die vereinigten Filtrate werden bis auf 400 ccm eingedampft, mit 30 ccm NH_3, D. 0,88, versetzt und darauf tropfenweise mit Essigs., bis ein kleiner bleibender Nd.

entsteht. Man kocht, bis das Antimonsulfid sich völlig als dichter Nd. schnell absetzt, kocht aber nicht zu lange, damit das Schwefelantimon nicht zu fein verteilt wird, in welchem Zustande es leicht durch das Filter geht. Da das Antimonsulfid noch etwas Arsen enthält, l. man es, nachdem man es abfiltriert hat, in Ammoniak und Kalkw., giebt eventuell einige Tropfen Schwefelammon zu u. kocht wieder mit Essigs. Man bestimmt das *Antimon* in alkal. Tartratlösung maßsanalytisch durch Titration mit Jod nach dem von CLARK (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 255; C. **96**. II. 205) angegebenen Verf. — Das *Arsen* wird aus den Filtraten vom Antimon durch ziemlich viel konz. Salzs. als Sulfid gefällt und nach längerem Stehen filtriert. Man l. den Nd., nachdem man ihn filtriert und gewaschen hat, mit konz. NH_3 vom Filter, verdünnt die Lsg. stark mit W., kocht, bis sie von Schwefelwasserstoff frei ist, setzt einige Tropfen verd. Schwefels. zu, kocht wieder, bis die Lsg. klar und von Schwefel frei ist, macht mit Natriumcarbonat alkal. u. titriert mit Jodlsg. Die Beleganalysen geben ziemlich gute Zahlen. Ätzbaryt an Stelle von Ätzkalk giebt keine befriedigenden Resultate. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 403—5. 31/5. Manchester Section. [7/5.*].) BODL.

C. C. Parsons, *Verfahren zum Trocknen empfindlicher organischer Stoffe.* Das unten beschriebene Verf. hat Vf. bisher nur zum Trocknen von Cellulose und von Seife benutzt. Man giebt z. B. eine geeignete Menge feinster Seifenschnitzel in die sechsfache Menge Paraffinöl und erhitzt in einer Pt-Schale im Trockenschrank auf 240°. Nach 20 Min. ist die Feuchtigkeit ausgetrieben, und der Gewichtsverlust zeigt den Wassergehalt an. Die Seife löst sich in Paraffinöl von D. 920 und Kp. ca. 550° gut auf. Das Paraffinöl wird vorher auf 250° erhitzt und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt. — Das Verf. empfiehlt sich nicht nur wegen seiner schnellen Ausführbarkeit, sondern auch dadurch, daſs die völlig neutrale Flüssigkeit jede Oxydation verhindert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 388—89. Mai. [5/3.* New-York Section].) HEFELMANN.

H. Lloyd Snape, *Magnesiumnitrid als Reagens.* (J. Chem. Soc. London **71**. 526—28. — C. **97**. I. 667.) BODLÄNDER.

E. Blaise, *Farbreaktionen des Chinins.* Die bekannten Rkk. des Chinins mit Bromwasser und NH_3 lassen sich wie folgt in einer Rk. vereinigen: Etwas Chinin wird in h. W. gel., mit Bromwasser bis zur hellgelben Farbe versetzt u. so viel sehr verd. NH_3 zugegeben, bis die rote Färbung stehen bleibt. Dann überschichtet man mit konz. NH_3, welches dabei eine grüne Färbung annimmt. (Rép. de Pharm. **1897**. 173; Pharm. Centr.-H. **38**. 343. 27/5.) v. SODEN.

Palas, *Farbreaktion des Rüböles.* Schüttelt man im Probierrohr Rüböl mit dem gleichen Volum Rosanilindisulfitlsg., so erhält man eine Rosafärbung, die immer intensiver wird. Die Fettss. des Rüböles liefern diese Rk. nicht, ebensowenig andere Öle. Dieselbe ist vielmehr eine spezifische Rk. auf Rüböl. — Darst. des Reagens: Man mischt k. 30 ccm 1%ig. Fuchsinlsg., 20 ccm 34%ig. $NaHSO_3$-Lsg., 5 ccm H_2SO_4 u. 200 ccm W. Das so erhaltene Rosanilindisulfit muſs farblos sein. (Ann. de Chim. anal. **1896**. 434; Rev. intern. falsific. **10**. 85. Mai/Juni.) HEFELMANN.

Van Engelen, *Farbreaktion des Erdnuſsöles.* Das Reagens Vf.'s besteht in einer Lsg. von 0,25 g Na-Molybdat in 20 ccm konz. H_2SO_4. Man versetzt 10 Tropfen Öl mit 1 Tropfen Reagens; es entsteht zunächst eine gelbgrüne Färbung, die beim Umschütteln purpurviolett wird. FRÖHDE's Reagens liefert weniger intensive Farbrkk. Altes Erdnuſsöl giebt die Rk. Vf.'s nicht. Die Rk. ist nur brauchbar zur Erkennung von Erdnuſsöl in Olivenöl. (Bull. Assoc. belge des chim. **1896**. 161; Rev. intern. falsific. **10**. 85.) HEFELMANN.

Béla von Bittó, *Über Farbreaktionen der Aldehyde und Ketone.* Früher

(LIEBIG's Ann. **267**. 372) zeigte Vf., daſs die Aldehyde u. Ketone mit Nitroprussidnatrium, sowie mit m-Dinitroverbb. in alkal. Lsg. (LIEBIG's Ann. **269**. 377) Farbenrkk. geben. Neuerdings beobachtete nun Vf., daſs Aldehyde und Ketone mit den Salzen der m-Diamine ebenfalls mit einer gewissen Gesetzmäſsigkeit Farbenrkk. geben, die mit einer grünlichen Fluoreszenz verbunden sind. Diese starke grünliche Fluoreszenz trat mit Salzen der o- und p-Diamine nicht oder erst nach tagelangem Stehen auf.

Ausführung. Man stellt sich eine beliebige, am besten 0,5—1%ige wss. oder alkoh. Lsg. eines salzsauren m-Diamins her und gieſst einige Kubikzentimeter dieser Lsg. zur alkoh., resp. wss. Lsg. der zu untersuchenden Substanz. Der A. sei aldehyd- und ketonfrei. Nach einigen Minuten tritt die mit starker grünlicher Fluoreszenz verbundene Rk. ein, die in höchstens zwei Stunden den Höhepunkt erreicht. Bei allen in W. l. Verbb. arbeite man mit wss. Lsgg., ja auch bei den übrigen wende man wss. Lsgg. der m-Diaminsalze an. Beim Alkalisieren erlischt die Farbenrk., u. die Fl. wird farblos, erscheint aber auf Zusatz von SS. wieder. Mineralss. schwächen die Farbenrk., während Metaphosphors. dieselbe nicht beeinfluſst. Die Rk. mit den Salzen der m-Diamine tritt immer ein, wenn die COH-, resp. CO-Gruppe nicht mit einer vollständig substituierten KW-stoffgruppe verbunden ist. Die partielle Substitution beeinfluſst die Rk. scheinbar überhaupt nicht; die Rkk. des Formaldehyds u. Glyoxals beweisen, daſs die COH-Gruppe nicht unbedingt an ein Alkyl gebunden sein muſs. Bei aromatischen Aldehyden tritt die Rk. immer ein, sei es, daſs die COH-Gruppe direkt an einen Benzolrest oder aber durch Vermittelung eines Fettalkyls gebunden ist. Gemischte Ketone und Ketonss. reagieren hingegen überhaupt nicht. — Die Verss. stellte Vf. mit salzsaurem m-Phenylendiamin als Reagens an; sehr ähnlich verhalten sich m-Toluylendiamin, sowie andere Diamine analoger Konstitution. Äthylsenföl, Äthylsulfocyanid, Indol, Kreatinin und andere nicht zu den Aldehyden u. Ketonen gehörige Verbb. geben mit m-Diaminen keine Reaktion.

Bei Nachprüfung der SCHIFF'schen Rk. mit fuchsinschwefliger S. (LIEBIG's Ann. **140**. 93) ergab sich, daſs dieselbe stets eintrifft, wenn die Aldehyde und Ketone zur Fettreihe gehören, und wenn bei den Ketonen CO einerseits an eine CH_2-Gruppe gebunden ist. Aromatische Aldehyde liefern zwar auch die SCHIFF'sche Rk., allein hier wirkt der Eintritt fremder Gruppen störend. Entgegen TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 791) fand Vf. wie SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1848), daſs Acetophenon die Rk. nicht liefert. Die Bemerkung verschiedener Autoren, daſs SCHIFF's Reagens mit Erwärmen benutzt werden kann, ist nicht richtig, da Vf. fand, daſs SCHIFF's Reagens beim Abkühlen nach vorherigem Aufkochen immer eine deutliche, bläulich-violette Färbung annimmt, so daſs aus einer nach dem Aufkochen eintretenden schwachen Färbung überhaupt nicht auf die Ggw. eines Aldehyds oder Ketons geschlossen werden kann. — Es gelang Vf. nicht, die bei den Farbenrkk. auftretenden Verbb. zu isolieren. (Z. anal. Ch. **36**. 369—76. Juni. [31/3.* Chem.-mineral. Sekt. d. kgl. ung. naturw. Ges. Budapest].) HEFELMANN.

Barbet und **Jandrier**, *Unterscheidung der verschiedenen Aldehyde mittels Phenolen.* Bringt man in ein Reagensglas einige Zentigramme Phenol, 2 ccm hochproz. A. u. 1 ccm reinste Schwefels., die man an der Wandung herabflieſsen läſst, so entstehen, je nach Art des vorhandenen Aldehyds, verschiedene Farbenrkk. im A. sowohl, wie in der Säureschicht. Oft wechselt auch die Farbe beim Mischen der Fl. Unter den phenolartigen Verbb. erwiesen sich vornehmlich β-Naphtol und Hydrochinon als geeignete Reagenzien auf Aldehyde. β-Naphtol giebt mit Benzaldehyd eine karmoisinrote, mit fast allen anderen Aldehyden jedoch eine gelbe Färbung mit grünlicher Fluoreszenz. (Empfindlichkeitsgrenze für Acetaldehyd: $^1/_{200000}$.) Mit Hydrochinon

geben Aldehyde eine orange Färbung. Als Gruppenreagens empfehlen Vff. das Phloroglucin.

Die Rkk. sind zur kolorimetrischen Bestimmung der Aldehyde verwendbar und ersetzen diejenige mit fuchsinschwefliger S. Umgekehrt lassen sich Phenole durch Aldehyde nachweisen. So z. B. giebt Carbols. mit Acroleïn Heliotropfärbung, α-Naphtol mit Furfurol Rotviolettfärbung, β-Naphtol mit Benzaldehyd karmoisinrote Rk. Enthält die angewandte Schwefels. nitrose Verbb., so giebt sie schon direkt mit Phenol eine Farbenrk. (Ann. Chim. annal. appl. **1896**. I. 325; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 558.) PROSKAUER.

A. Soldaini und **E. Bertè**, *Über die Analyse des Citronenöls.* Vff. wiederholen das in den früheren Mitteilungen (vgl. Boll. Chim. Farm. **36**. 161; C. **97**. I. 772) Gesagte, bestätigen ihre eigenen Angaben und geben die analytischen Daten zu denselben. Mit der von Vff. vorgeschriebenen Methode gelingt es immer, eine Fälschung zu entdecken, nur irrt man zuweilen in der exakten Angabe der zugesetzten Quantitäten. *Citral* kann bisher nur annähernd bestimmt werden. Aber wenn man auch eine exakte Bestimmungsmethode für Citral hätte, so könnte dieselbe allein nicht Unterlage für eine analytische Methode sein, in Anbetracht der Variabilität des Citrals in den natürlichen Ölen. Um mit Sicherheit die Reinheit eines Öles zu erkennen, dient nach der Ansicht der Vff. die Methode der fraktionierten Dest. mit Bestimmung der Rotationen der verschiedenen Fraktionen; die Citralbestimmung hilft nur annähernd die Menge der zugesetzten Verfälschungsmittel erkennen und hat außerdem höchstens dann einen Wert, wenn das Öl zur Darst. von Citral dienen soll, oder wenn es mehr auf einen intensiven, als auf einen frischen und angenehmen Geruch ankommt. (Sep. v. Vff. Extr. a. Boll. Chim. Farm. 1897. 15/3. [27/2.]. Messina. Chem. Municip. Lab.) FROMM.

L. Archbutt, *Über Hehner's thermische Bromprobe für Öle.* Die von HEHNER und MITCHELL (Analyst **20**. 146; C. **95**. II. 467) angegebene thermische Bromprobe hat den Vorzug der Schnelligkeit und den ferneren, daſs man sich für dieselbe keine Normallsgg. herzustellen braucht. Der Vf. verwendet zur Ausführung der Probe einen Cylinder mit Vakuummantel. Man muſs für jedes Öl und für den angewandten Cylinder den Faktor besonders feststellen, durch welchen die Temperaturerhöhung auf die Jodzahl reduziert wird. Die Faktoren sind in des Vf. App. für Talg 6,2, für Olivenöl 5,7, für Rüböl 5,92 und für rohes Leinöl 6,0. Öle verschiedener Herkunft gaben bei Anwendung dieser Faktoren sehr genaue Übereinstimmung der berechneten mit der gefundenen Jodzahl. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 309—11. 30/4. Nottingham Section. [24/3.*].) BODLÄNDER.

Albert Weller, *Zur Chininprüfung.* KUBLI's Verff. zur Prüfung des Chininsulfats, die sogen. W.- und Carbodioxydprobe (vergl. Pharm. Z. f. Ruſsland **35**. 737; **97**. I. 133) besitzen nach den Erfahrungen Vf.'s, HESSE's, HOWARD's, sowie der Firma GEHE & Co. keine Vorzüge vor der Ammoniakprobe. Bei der Wasserprobe treten groſse Differenzen auf, welche HESSE auf zwei Modifikationen des Chininsulfats zurückführt, die ineinander übergehen können. Auch nach Vf.'s Verss. bietet die Wasserprobe groſse Unsicherheiten dar und erscheint für offizinelle Zwecke als wenig geeignet. Bei der Prüfung des Chinin. muriatic. sieht Vf. keine Verbesserung in der von KUBLI empfohlenen Verwendung des wasserfreien Natriumsulfats gegenüber der Verwendung von offizinellem Glaubersalz. — Im Anschluſs an die ausführliche Kritik der KUBLI'schen Verff. erwähnt Vf., daſs die Probe des Chinin. muriatic. der Pharm. Nederland III in ihrer jetzigen Fassung nicht von KERNER und Vf. herrührt. Diese Probe läſst zu wünschen übrig, weil die zur Umsetzung in Sulfat vorgeschriebene

Menge K_2SO_4 nicht ausreicht und zugleich den lösenden Einfluſs des entstandenen KCl auf das Chininsulfat nicht aufhebt. (Pharm. Ztg. **42**. 344—46. 19/5. [Mai.] Frankfurt a. M. Chininfabrik von Dr. Mezger.) Hefelmann.

B. Fischer, *Zur Prüfung von Nahrungs- und Genuſsmitteln.* Butter. Das Gerber'sche Verf. zur Fettbestimmung wird vom Vf. nur zur Vorprüfung benutzt, ebenso Zeiss' Butterrefraktometer. In abnormen Fällen erscheinen alle zur Hauptprüfung vorgeschlagenen Untersuchungsverff. zuweilen als unzureichend. — Milch. Hier hat sich Gerber's Fettbestimmungsmethode trefflich bewährt. — Wein. Vf. macht auf die bekannte Thatsache aufmerksam, daſs sich die Beschränkungen des Spritzusatzes zu fertigen Weinen (§ 3, 1 des Deutschen Weingesetzes) nur auf deutsche, nicht auf ausländische Weine beziehen, z. B. nicht auf herbe Ungarweine. Betreffs der ungarischen Süſsweine stellt sich Vf. ganz auf den früher von Elsner vertretenen Standpunkt, nämlich auf denjenigen der gesetzlichen Bestimmungen des Produktionslandes. Das ungarische Weingesetz läſst aber das Spriten der Weine u. Benutzung von Rohrzucker zur Darst. von gewöhnlichen Süſsweinen zu. Für die ungarischen Medizinalweine, die Vf. als Arzneien auffaſst, hält Vf. an der Forderung, daſs diese reine, traubensüſse Weine sein sollen, fest und verlangt, daſs an die auſserhalb der Apotheken verkauften Medizinalweine die gleichen Anforderungen zu stellen sind, wie an die in den Apotheken feilgebotenen. — Mineralwässer. Die Darst. der analytischen Befunde im Sinne der Ionentheorie erscheint zunächst für den Arzt unverständlich, und es liegt für den Analytiker zur Zeit kein Bedürfnis vor, von dem bisherigen Modus abzugehen. (Pharm. Ztg. **42**. 346—47. 19/5. Breslau. Städtisches Untersuchungsamt.) Hefelmann.

A. Liebmann, *Über p-Nitranilinrot*, Die Ggw. von 0,25% α-Naphtol im β-Naphtol übt einen schädlichen Einfluſs auf die Farbe des p-Nitranilinrots aus, u. selbst 0,1% α-Naphtol können noch an der Wirkung auf das Rot erkannt werden. Von 6 Proben technischen β-Naphtols war nur eine nahe von α-Naphtol frei, die anderen enthielten 0,09—0,7% α-Naphtol. Zum Nachweis geringer Mengen α-Naphtol im β-Naphtol l. man 0,144 g in einem graduierten Cylinder in 5 ccm reinem A. und giebt 15 ccm Toluol dazu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verd. HCl gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm Normalnitritlsg. diazotiert und zur Naphtollsg. gegossen. Man schüttelt, giebt etwas W. zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollsg. mit 5 ccm Normalnatronlauge und vergleicht die Färbung mit der Farbe von Lsgg., die auf gleichem Wege aus β-Naphtol bekannten Gehaltes an α-Naphtol dargestellt worden sind. Diese Lsgg. verändern ihre Farbe beim Aufbewahren, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt, Gehalte an α-Naphtol bis herab zu 0,01 g auf diesem Wege zu bestimmen. Auch zum Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin hat der Vf. eine Methode gefunden. Man behandelt 0,25 g p-Nitranilin in einem Ventilgefäſs mit Salzs. und Zinkstaub, bis die Lsg. farblos geworden ist, filtriert und verd. auf 250 ccm. Wenn man 10 ccm dieser Lsg. auf 50 ccm verd. und mit 1—2 Tropfen einer verd. Lsg. von Natriumnitrit vers., so entsteht nur eine schwache Gelbfärbung. Enthält aber das p-Nitranilin etwas m-Nitranilin, so tritt infolge der B. von Bismarckbraun Bräunung der Lsg. ein. Indessen sind die technischen p-Nitraniline praktisch chemisch reine Prodd., so daſs die Probe überflüssig ist. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 294—96. 30/4. Manchester Section. [5/3.*].) Bodländer.

Rudolf Hefelmann, *Zur Beurteilung der Fruchtsäfte und Fruchtsirupe des Handels und über den Nachweis der Salicylsäure in denselben.* Die Fruchtsirupfabriken verarbeiten nicht frische Früchte, sondern die anderwärts hergestellten Rohsäfte, die behufs Depektinierung, Erhaltung des Aromas und der Farbe, sowie behufs

Konservierung mit A. versetzt sind. Im Handel wird ein Mindestgehalt 15 Vol.-% A. bei Rohsäften gefordert. Derart konservierte Rohsäfte widerstehen der Verderbnis sehr lange Zeit u. verlieren den A. beim Einkochen zu Sirupen bis auf 2—2,5 Vol.-%. Wie v. RAUMER hält Vf. die Verwendung von fuselfreiem A. für einwandsfrei und toleriert daher auch einen geringen A.-Gehalt bei den „reinen Fruchtsirupen" des Handels. Bei Sirupen für die Limonadenfabrikation erscheint ein Zusatz von fremden Pflanzen- oder künstlichen (unschädlichen) Farbstoffen als zulässig und zweckmäſsig, jedoch ist eine Deklaration derart geschönter Sirupe als „Sirupe für Brauselimonade" geboten. Einem generellen Verbot der Verwendung natürlicher und künstlicher Fruchtessenzen, ferner von Salicyls., Saccharin und technisch reinen, künstlichen Zuckerarten möchte Vf. im Gegensatz zu v. RAUMER nicht das Wort reden, fordert aber für solche Prodd. klare Deklaration als Kunstprodukte und, für Salicyls., die Festsetzung eines zulässigen Grenzwertes von 0,025%, auf Sirupe berechnet.

Der Nachweis der Salicyls. geschieht in Fruchtsäften und Fruchtsirupen zweckmäſsig durch einfache Destillation. Von 100 ccm des neutralisierten Fruchtsaftes destilliert man 75 ccm ab, bestimmt im Destillat A. wie üblich, fügt dann einige Bimssteinstücke und 2 ccm 1 + 4 verd. H_2SO_4 (oder 30%ig. H_3PO_4) hinzu und destilliert 10 ccm in ein Meſsglas ab. Bei Ggw. von 0,5 mg Salicyls. erhält man im Destillat mit sehr verd. $FeCl_3$-Lsg. eine klare, rein violette Färbung. Destilliert man im Dampfstrom, was sich bei zuckerreichen Fruchtsirupen empfiehlt, so schüttelt man das Destillat mit wss. Ä. aus und verdunstet das Ä.-Extrakt. Salicylsäure ist nur dann als vorhanden anzusehen, wenn man dieselbe in Substanz isolieren kann. Die $FeCl_3$-Rk. kann auch bei völlig reinen, nicht salicylierten Säften eintreten. In diesen Fällen treten gröſsere Mengen eines gelblich gefärbten Öles im Ä.-PAe.-Extrakt wie in den Dampfdestillaten auf, das den zerquetschten Himbeerkernen entstammt. Ähnliches beobachtete MEDICUS früher bei Tresterweinen. (Z. f. öffentl. Ch. **8**. 171 bis 76. 24.5. [25/3.] Dresden. Öff. Lab. Vf's.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Über das analytische Weinglycerin.* Vf. hat das Weinglycerin, wie es nach der vom Bundesrat unterm 25/6. 96. vorgeschriebenen Methode erhalten und gewogen wird, qualitativ und quantitativ untersucht. Für die einzelnen Unterss. wurde je 1 l eines 96er Gimmeldinger Weiſsweins benutzt, der $<$ 0,1 g Zucker und 0,580 g Glycerin in 100 ccm von 15° enthielt. Das Weinglycerin war blaſshoniggelb, lieferte eine sehr trübe wss. Lsg. und gab nach dem Filtrieren mit Pt-Acetat oder Bleiessig eine schwache Opaleszenz, reduzierte h. FEHLING'sche Lsg. nicht. Beim Sd. mit NaOH-Lsg. entwickelten sich alkal. reagierende Dämpfe; das Weinglycerin selbst zeigte keine alkal. Rk. Beim Veraschen lieferte es 5,08% Asche von stark alkal. Rk., die aus 1,3% $CaCO_3$ u. 3,7% K_2CO_3 bestand. Wurden 5 g Weinglycerin im Porzellanschälchen bis zum Verjagen aller Dämpfe auf 293—295°, also über Kp. des Glycerins, erhitzt, so hinterblieb ein bräunlicher, zähfester Rückstand, 18,8%, der besonders in der Wärme urinartig roch, neutral reagierte und sich in W. fast ganz löste. MILLON's Reagens gab starke Rk., mit Natronkalk erhitzt, entw. der Rückstand viel NH_3. Die N-haltige Substanz ist in Verb. mit K und Ca.

Wurde der nach Vorschrift erhaltene, filtrierte alkoh. Auszug des mit $Ca(OH)_2$ versetzten Weinextraktes, welcher stark alkalisch reagierte und CaO-haltig war, mit CO_2 behandelt, $^1/_4$ Stunde am Rückfluſskühler gekocht, dann k. 12 Stunden stehen gelassen, so entstand ein im wesentlichen aus $CaCO_3$, K_2CO_3 u. organischer Substanz gebildeter Nd., und die filtrierte Fl. ergab ein in W. fast klar l. Weinglycerin von neutraler Rk., das 3,1% fast nur aus K_2CO_3 bestehender Asche und 15,3% festes Nichtglycerin lieferte. Letzteres besaſs analoge Eigenschaften wie das ohne CO_2 bereitete Weinglycerin. — Da das analytische Weinglycerin rund 20% Nichtglycerin enthält, so wird der Glycerinbestimmung im Wein wohl nur selten eine ausschlag-

gebende Bedeutung beizumessen sein. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 190—93. 8/6. [22/5]. Nürnberg. Öff. Lab. Vf's.) HEFELMANN.

Br. Pawlewski, *Über die Unsicherheit der Guajakreaktion auf wirksame Diastase.* In der Zeit. Spir. **1886**. 503 hatte LINTNER zum *Nachweis von wirksamer Diastase* eine mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzte alkoh. Guajakharztinktur vorgeschlagen. Diese Rk. ist jedoch ganz unzuverlässig, da einerseits verdünntere, durchsichtige Lsgg. des Reagenses sich schon innerhalb weniger Minuten in der Kälte, sofort beim Erwärmen von selbst blau färben und andererseits auch Pepton, Gelatine, Eiweifs, Nitrite u. s. w. die gleiche Färbung hervorrufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1313—14. 14/6. [28/5.]. Chem.-techn. Lab. der k. k. Techn. Hochschule. Lemberg.) STELZNER.

Theodor Husche, *Über die Urattrübung bei der Heller'schen Eiweifsprobe.* Bei der HELLER'schen Eiweifsprobe geben bekanntlich auch eiweifsfreie Harne einen weifsen Ring, oder besser, eine weifse Scheibe an der Berührungsschicht der Salpeters. und des Harnes. Rührt diese Scheibe oder die Trübung von Uraten her, so wird sie gemäfs der Angabe der Lehrbücher durch vorheriges Verdünnen des Harnes mit 2—3 Vol.W. vermieden. Aber auch solche verd., eiweifsfreie Harne geben meist an der Berührungsstelle eine nach unten scharf begrenzte, nach oben vielfach wolkig auslaufende Trübung, welche wahrscheinlich durch ein Nukleoalbumin verursacht wird. (Wien. med. Wchschr. **47**. 1091—95 u. 1149—51. 12/6. u. 18/6. Rostock. Med. Poliklinik.) SIEGFRIED.

Proksch, *Rhabarbernachweis im Harne.* Nach Rhabarbergenufs besitzt der Harn reduzierende Eigenschaften u. zeigt nach Vf. noch folgende Rkk.: 1. Mit HCl versetzt u. mit Xylol geschüttelt, darauf die obere Schicht abgehoben u. vorsichtig mit Kalilauge versetzt, läfst nach 5—10 Min. das Auftreten einer roten Zone beobachten. — 2. Mit HCl versetzt, mit Chlf. geschüttelt, die obere Schicht abgehoben und zur Chloroformschicht Kalilauge zugefügt: an der Berührungsstelle entsteht eine violette Zone. — 3. Mit Schwefels. versetzter Harn wird mit Chlf. geschüttelt und nach Entfernen der wss. Schicht Kalilauge zugesetzt: es bildet sich eine rosenrote Zone. — 4. Mit Sulfanils. u. Xylol geschüttelter Harn liefert beim Stehen zwei Schichten, von denen die untere rotweinähnlich, die obere rosenrot erscheint. (Bull. de Pharm. **1897**. 142; Pharm. Centr.-H. **38**. 403.) PROSKAUER.

Giulio Morpurgo, *Zur Alkoholbestimmung im Weine.* Zur zolltechnischen A.-Bestimmung des A. im Weine ist in Österreich das MALLIGAND'sche Ebullioskop vorgeschrieben. In Streitfällen dient dagegen das Destillationsverf. als Beweis, ohne dafs zur Berechnung des A. aus D. des Destillates vom Handelsministerium eine bestimmte Tabelle zur Benutzung vorgeschrieben ist. Daraus ergeben sich in praxi Unzuträglichkeiten. Vf. wünscht präzisere Vorschriften, bezw. amtliche Aichung der MALLIGAND'schen Ebullioskope. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11**. 154—55. 23/5. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Otto Bach, *Über Olivenöl.* Die Grenzen für die Jodzahl des Olivenöles werden in der Litteratur sehr abweichend angegeben. Unter Berücksichtigung der im Handel befindlichen Sulfur- und Lavatöle mit sehr niedrigen und der amerikanischen Öle mit sehr hohen Jodzahlen wurden die Grenzen neuerdings zu 70 und 90 festgestellt. Begreiflich werden die Jodzahlen der technischen Olivenöle durch die stark J addierenden Denaturierungsmittel (Lavendelöl, Rosmarinöl und Terpentinöl mit Jodzahlen 170—185—300) beeinflufst. Da alle mit 1% 10-grädiger NaOH-Lsg. denaturierten Olivenöle niedrigen, den ursprünglich von HÜBL angegebenen Grenzen, 82,8 u. 83, sehr nahe liegende Jodzahlen aufwiesen, so studierte Vf. den Einflufs alkal. Mittel

auf die Jodzahl der Olivenöle, besonders den Einfluſs von Na_2CO_3. — 10 g Öl werden mit 5 g kryst., gepulverter Soda in einer geräumigen Schale auf dem sd. Wasserbade erhitzt. Die M. bläht sich schwammartig auf, fällt aber bald zusammen und bildet zwei Schichten. Alsdann wird die M. mit viel h. W. verrührt, nach Trennung des Öles die Unterlauge abgehebert und die Operation so oft wiederholt, bis das Waschwasser neutral reagiert, was meist nach zweimaligem Waschen eintritt. Das klare Öl wird in ein Schälchen filtriert, kurze Zeit im Trockenschrank getrocknet, bis eine aufgelegte Glasplatte nicht mehr beschlägt, und dann zur Bestimmung der Jodzahl verwendet. Reine entsäuerte Öle zeigten weit niedrigere Jodzahlen als ursprünglich:

	Säuregrad	Jodzahl, direkt	Jodzahl nach dem Entsäuern
1. Olivenöl	46,0	86,0	82,8
2. Olivenöl, denaturiert	40,0	87,7	84,0
3. „ „	13,5	83,3	82,0
4. „ „	4,0	79,0	75,6
5. „ „	14,2	92,8	92,2

1.—3. waren reine, 4. und 5. gefälschte Öle. Das Verf. ist für alle Öle bis zu einem Säuregrad von ca. 80° anwendbar; die noch stärker sauren Sulfur- u. Tournanteöle liefern dabei feste Seifen, weshalb die Jodzahl hier in den Fetts. der Öle festzustellen ist. Auch für alle anderen Öle ist das Entsäuerungsverf. brauchbar. (Z. f. öffentl. Ch. **8**. 169—70. 24/5. [7/5.] Leipzig. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Wilhelm Vaubel, *Über die Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine.* In den Handelsxylidinen finden sich folgende fünf Basen:

I. $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ 1·2·4 = α-Amino-o-xylol
II. $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ 1·2·3 = β-Amino-o-xylol
III. $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ 1·3·4 = α-Amino-m-xylol
IV. $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ 1·3·2 = β-Amino-m-xylol
V. $CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ 1·4·2 = Amino-p-xylol.

Die Verbb. III. und IV. bilden meist den Hauptbestandteil. Zur Bestimmung der Verb. III., des asymm. m-Xylidins, benutzt man die Ausfällung mit HCl oder Eg., wodurch fast unl. Ndd. entstehen. Am zweckmäſsigsten ist die Fällung mit Eg. 100 ccm Xylidin werden mit 100 ccm Eg. versetzt, der Nd. nach 24 Stdn. abgesaugt, an der Luft getrocknet und gewogen. Ob Acetverb. oder das Acetat eines Isomeren mit gefallen ist, läſst sich mittels Bromlauge nach Vf.'s Verf. (J. pr. Chem. [N. F.] **53**. 552) feststellen. Das asymm. m-Xylidin nimmt ein Atom Br in Stellung 5 auf, wobei ein bei 45° schm. Monobromid entsteht. Die Acetverb. nimmt ein Atom Br in Stellung 2 oder 6 auf, wobei ein bei 162° schmelzendes Prod. entsteht. Auch das β-Amino-m-xylol nimmt zwar e n Atom Br auf, liefert aber anscheinend relativ ll. Salze, so daſs es kaum in den Nd. mit Eg. eingeht.

Kommt beigemengte Acetverb. in Frage, so verseift man diese vor der Titration, da sie allerdings auch ein Atom Br aufnimmt, aber viel langsamer, als das Salz. Zum Verseifen genügt 10 Min. langes Sd. mit HCl. — Der Vers., beide m-Xylidine durch direkte Titration des Handelsprod. mit Bromlauge zu bestimmen, scheitert an der Bildung eines roten Farbstoffes. — Für technische Zwecke erscheint das Acetatverf. in Verb. mit der Bromlaugentitration als ausreichend für die Ermittelung des besonders wichtigen asymmetrischen m-Xylidins. (Z. anal. Ch. **36**. 285—89. Mai.)
HEFELMANN.

G. Denigès, *Schnelle und genaue Bestimmung des Caseïns in Milch.* Fügt man zu 10 ccm $^1/_{10}$ N.-KCN-Lsg. 10 ccm Kaliumquecksilberjodidreagens Vf.'s, ferner 10 ccm NH_3, 100 ccm W. u. endlich tropfenweise $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg., so tritt erst bei einem Zusatz von 4,8 ccm Ag-Lsg. eine bleibende Trübe von AgJ auf. (Das Reagens erhält man durch Lsg. von 13,55 g $HgCl_2$ in 100 ccm W., Zusatz von 36 g KJ und Verd. auf 1 l.) Setzt man andererseits zu *n* ccm (25 ccm) Milch 20 ccm Eisessig u. 20 ccm Hg-Reagens, so wird alles Caseïn gefällt und zugleich ein Teil des Hg unl. gemacht. Man verd. auf 200 ccm, filtriert, giebt zu 100 ccm Filtrat 12—15 ccm NH_3, 10 ccm $^1/_{10}$ N.-KCN-Lsg. und $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. bis zur bleibenden Trübe (q ccm), so entspricht der Caseïngehalt, x, der Milch ($q-4{,}8$) ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. — Beträgt ($q-4{,}8$) $= a$ 0,9—2,4 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg., so kann man $x = a\,2$ setzen; für $a = 2{,}5$—$3{,}2$ ist $x = a - \frac{3{,}2-a}{4} = \frac{5a-3{,}2}{4}$; für $a = 3{,}3$—$4{,}4$ ist $x =$ 29—3,3; für $a > 3{,}7$ wendet man besser 1 + 1 verd. Milch an. Das Verf. ruht also auf empirischer Grundlage. (Rev. intern. falsific. **10**. 78. Mai/Juni.) HEFELMANN.

S. F. Burford, *Das Oleorefraktometer.* Der von AMAGAT und JEAN (C. r. d. l'Acad. des scienes **109**. 616. — C. **89**. II. 943) beschriebene App. ist vom Verf. in zahlreichen Fällen, namentlich bei der Butteruntersuchung geprüft worden. Der App. würde nicht ausreichen, um auf seine Angaben hin eine Butter sicher für verfälscht zu erklären, genügt aber, um bei einer vorläufigen Probe verdächtige Sorten von unverdächtigen zu unterscheiden. Zur Füllung des äufseren Gefäfses eignet sich Lardoel. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 411. 31/5. Nottingham Section [28/4.*].) BODLÄNDER.

John H. Yocum, *Die Bestimmung von Tannin durch Hautpulver.* Es ist nötig, das Hautpulver durch Waschen vor der Benutzung von l. Substanzen zu bebefreien und feucht, aber unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, anzuwenden. Wenn man eine mechanische Schüttelvorrichtung bei der Absorption des Gerbstoffes anwendet, erfolgt die Absorption schneller, und die B. von l. Haut wird verringert Das Filtrat mufs mit Tannin auf l. Hautsubstanz und durch eine Lsg. von 5 g Gelatine in 100 ccm W., die mit 40 ccm 90%igen A. versetzt und filtriert ist, auf Tannin geprüft werden. Wichtig ist es, immer gleiche Mengen Hautpulver anzuwenden. Wenn zwei Chemiker den gleichen Gerbstoff zu untersuchen haben, müfsten beide das nämliche Hautpulver anwenden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 419—20. 31/5. New-York Section [23/4.*].) BODLÄNDER.

Oliviero, *Feststellung der Gesamtsäure im Harn.* Behufs Diagnose gewisser Krankheiten, wie Tuberkulose, hält Vf. es für wichtig, festzustellen, ob das Blut einen Säuremangel oder -überschufs zeigt. Diese Blutbeschaffenheit läfst sich durch die azidimetrische Bestimmung des Harnes nachweisen. Man versetzt 10 ccm Urin mit einigen Tropfen alkoh. Phenolphtaleïnlsg. und mit soviel $^1/_{100}$ N.-Kalilauge aus einer Bürette, bis Rotfärbung eintritt; die verbrauchten Kubikzentimeter mit 0,327 multipliziert, geben die Säuremenge als Phosphors. ausgedrückt an.

Normaler Harn enthält in 20 l 1 g S.; enthält ein Harn weniger, so ist er als „säurearm“ zu bezeichnen. Als Oxals. ausgedrückt, würde die Normalzahl für 50 l Harn 2 g, als Schwefels. ausgedrückt für 70 l Harn 1 g betragen. (Rep. de Pharm. **1897**. 7; Pharm. Centr.-H. **38**. 403.) PROSKAUER.

M. Martz, *Volumetrische Bestimmung von Aceton im Harne.* Das Verf. beruht auf Überführen des Acetons in Jodoform u. Titrieren der überschüssig angewandten Jodlsg., wie es früher von BARDY angegeben wurde. Es werden folgende Lsgg. benutzt: 1. Jodlsg.: 25 g Jod + 50 g KJ auf 1 l dest. W.; 2. $^1/_{10}$ Norm.-Natriumthiosulfatlsg.; 3. Stärkelsg.: 2 g Stärke und 100 ccm dest. W.; 4. verd. Schwefels. 1:10; 5. Natronlauge: 80 g NaHO in 1 l W. Zur Ausführung der Bestimmung destilliert

man 50 ccm des Harnes mit 1 ccm Phosphors., bis 20 ccm übergegangen sind. 5 ccm des Destillats werden in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm obiger Natronlauge, 25 ccm der Jodlsg. 25 Min. lang zusammengelassen. Zu gleicher Zeit werden behufs Titerstellung 5 ccm destilliertes W. mit den gleichen Mengen Natronlauge u. Jodlsg. versetzt. Hierauf fügt man zu beiden Gemischen 30 ccm der verd. Schwefels.; sollte hierbei die zuerst auftretende gelbe Jodfarbe verschwinden, so muſs man den Vers. mit der doppelten Menge der Jodlsg. wiederholen. Man titriert schlieſslich beide Fll. mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlsg. und versetzt kurz vor der Endrk. mit 5 ccm der Stärkelsg. Die Differenz der bei beiden Verss. verbrauchten Thiosulfatlsg. mit 0,001 214 multipliziert, ergiebt die Menge des Acetons. (Rép. de Pharm. **1897**. 197; Pharm. Centr.-H. **38**. 403.) Proskauer.

Barbet und **Jandrier**, *Die Bestimmung von Estern in Alkoholen.* Als Verseifungsmittel wird Zuckerkalk empfohlen, da dieser beim Erhitzen auf die stets in Alkoholen vorhandenen Aldehyde keinen Einfluſs ausübt, wogegen beim Verseifen mit titriertem Alkali stets ein Teil durch die Aldehyde gebunden wird. Daher werden in letzterem Falle stets zu hohe Esterzahlen gefunden. Zur Herstellung der Zuckerkalklsg. werden auf 1 Teil Kalk, 5 Teile Zucker und soviel Zuckerwasser verwendet, daſs die Fl. ca. $^1/_{10}$ normal ist.

Zu 100 ccm eines Handelsalkohols setzt man bei der Bestimmung 10 ccm Zuckerkalklsg. hinzu, erhitzt zwei Stunden am Rückfluſskühler und titriert den Alkaliüberschuſs zurück. Die verbrauchte Kalkmenge wird auf Essigester berechnet. (Ann. Chim. anal. appl. **1896**. I. 367; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 558.) Proskauer.

K. B. Lehmann, *Neue Zuckerbestimmungsmethode.* Man vereinigt eine bestimmte Menge Fehling'scher Lsg., deren Kupfergehalt genau bekannt ist, mit einer bestimmten Menge der Zuckerlsg. und kocht, bis die Reduktion vollendet ist (d. h. bei Traubenzucker 2, bei Maltose 3—4 Min. etc.). Hierauf entfernt man entweder das Kupferoxydul durch Filtration u. bringt das Filtrat mit destilliertem W. auf 250 ccm, oder aber man bringt das ganze sofort nach dem Kochen in einen Meſscylinder und füllt auf 250 ccm auf; dann erhält man durch einfaches Absetzenlassen ebenfalls ziemlich rasch die nötige Menge kupferoxydulfreier Fl. Hiervon nimmt man eine bestimmte Menge, also z. B. 50 ccm, fügt etwas Schwefels., Jodkalium und Stärke zu und titriert das frei werdende Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlsg. Die Rk. gestaltet sich nach folgender Gleichung:

$$2 CuSO_4 + 4 KJ = 2 CuJ + J_2 + 2 K_2SO_4.$$

Für die praktische Ausführung empfiehlt es sich, die Stärkelsg. erst dann zuzusetzen, wenn die Lsg. durch das zuflieſsende Natriumthiosulfat schon anfängt, hellgelb zu werden. — Die Vorteile dieser neuen Methode sind wohl klar in die Augen springend, u. kann man mit derselben bei einiger Übung eine Unters. in etwa einer halben Stunde beenden. Kontrollunterss. geben gewöhnlich genau gleiche Resultate, was gerade bei der Titration nach Fehling nicht immer der Fall zu sein pflegt. (Stzg. d. phys.-med. Ges. Würzburg [11/3.*]; Pharm. Post **30**. 331.) Arendt.

A. Juckenack und **A. Hilger**, *Studien über die Bestimmung des Caffeïns in den Samen der Kaffeepflanze und in den Theeblättern.* CaO, bezw. frisch bereitete Kalkmilch wirken in hohem Maſse zersetzend auf Caffeïn ein und können infolgedessen zu einem quantitativen Bestimmungsverf. nicht verwendet werden. Die gleichen Beobachtungen wurden in jüngster Zeit auch von Gaube, sowie von Trillich und Goeckel gemacht. $Pb(OH)_2$, dargestellt aus PbN_2O_6-Lsg., Fällen mit NH_3 u. Auswaschen wirkte nicht zers. auf Caffeïn ein; abweichend hiervon verhielt sich ein

Bleihydrat, das durch Fällen von PbN_2O_6 mit der berechneten Menge NaOH-Lsg. dargestellt worden war und neben basischen Salzen wahrscheinlich noch geringe Mengen Lauge enthielt. Ebenso einwandfrei wie das mit NH_3 bereitete $Pb(OH)_2$ erwies sich Magnesia; diese läfst Caffeïn völlig unverändert. Reinigung des Rohcaffeïns mit Tierkohle ist nicht zweckmäßsig, zumal dieselbe stets Caffeïn zurückhält. — Um vor allem völlig fettfreie, klare Kaffeeabkochungen zu erhalten, versetzte man den auf 60—80° abgekühlten Auszug mit basischem Al-Acetat, erwärmte kurze Zeit, fügte darauf die zur Bindung der Hälfte der Essigs. an Na nötige Menge $NaHCO_3$ hinzu, kochte nochmals einige Minuten auf, um alles Al als $Al(OH)_3$ zu fällen und etwa mitgerissene Spuren Caffeïn wieder zu lösen, und filtrierte nach dem Erkalten. Es wurde ein völlig klarer Kaffeeauszug erlangt, der bis zum vollständigen Austrocknen immer essigsauer blieb. Etwa gebildetes Caffeïnacetat wird beim Liegen an der Luft, sehr schnell aber beim Trocknen bei 100° zers. u. hinterläfst reines Caffeïn. Wie früher erwähnt wurde (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 49; C. **97.** I. 775), wird der Kaffeeauszug mit zum Brei angeschütteltem, fettfreiem Filtrierpapier und wenig erneut zugegebenem $Al(OH)_3$ versetzt, zur Trockne eingedampft und die Trockensubstanz mit gereinigtem CCl_4 erschöpft. Das isolierte Caffeïn erwies sich nach F. und Elementaranalyse als rein. Gedachtes Verf. ist für Thee ebenso gut verwendbar wie für Kaffee.

Es wurden gefunden in der Trockensubstanz Caffeïn:

	I. Rohkaffee	II. Gerösteter Kaffee
Guatemala	0,976%	0,841%
Java I.	0,933 „	0,868 „
New-Granada	1,118 „	1,034 „
Santos	0,819 „	0,695 „
Preanger	1,249 „	1,096 „
Java II.	1,153 „	0,995 „

III. Thee.

	Theïn in der Trockensubstanz
Unfermentierte japanische Theeblätter	2,035%
Theeblüten aus Japan	0,379 „
Java-Thee	1,747 „
Chinesischer Kongo-Thee	1,389 „
Ceylon Pecco	2,115 „
Indischer Pecco	1,640 „
Chinesischer grüner Perlthee	1,215 „
Chinesischer Suchongthee	1,758 „
Chinesischer Flowery-Pecco	1,550 „

Die Verff. von Trillich und Goeckel (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 78; C. **97.** I. 1248) und von Forster u. Riechelmann (Z. öffentl. Ch. **3.** 131; C. **97.** I. 1259) liefern zwar bei Rohkaffee Resultate, die mit denjenigen nach dem Verf. der Vff. übereinstimmen, ergeben jedoch bei geröstetem Kaffee wegen Verunreinigung des Caffeïns durch basische Zersetzungsprodd. erheblich zu hohe Zahlen. In Rohkaffee liefs sich das „zweite Kaffeealkaloid“ von Forster u. Riechelmann (l. c.) nicht nachweisen; bei geröstetem Kaffee wurde ein öliger, basischer Körper isoliert, der indes kein Alkaloid war, sondern Pyridin oder eines der Homologen desselben. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 145—54. Juni. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Hefelmann.

S. F. und **H. E. Peckham**, *Über die Analyse von Asphalt.* Die von ENDEMANN (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 121. — C. **97**. I. 781.) angegebene Methode der Unters. von Asphalt ist zu verwerfen, weil ENDEMANN Substanzen, die nur Gemische sind, für einheitlich ansieht, und weil Stoffe, die nach bestimmten Methoden von ENDEMANN aus dem Asphalt abgeschieden werden, ganz verschiedener Natur sind, je nach der Art des untersuchten Asphalts. Insbesondere hat ENDEMANN bei seinen Analysen den Schwefelgehalt der verschiedenen Prodd. nicht berücksichtigt, und deshalb sind seine für Kohlenstoff und Wasserstoff angegebenen Zahlen nicht zuverlässig. Im PAe.-Auszug eines Trinidadasphalts sind 1,1450% Schwefel enthalten, im Terpentinölauszug 0,7818, im Chloroformauszug 0,5313%. Solange die nähere Zuss.- der Bestandteile des Asphaltes nicht genauer bekannt ist, ist es für die Charakterisierung und Identifizierung von Asphaltproben am besten, die Mengen zu bestimmen, die nach einander durch PAe., Terpentin und Chlf. ausgezogen werden, ferner die organische Substanz und die Asche im Rückstand, sowie Schwefel, Kiesels., Eisenoxyd und Thonerde. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 424—27. 31/5. New-York Section [19/8.*].) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

G. Schüler, *Über Temperaturmessungen an Sulfatöfen.* Es werden Anleitungen gegeben, die Temperaturen in den Heizkanälen der Sulfatmuffelöfen mittelst der SEEGER'schen Kegel zu kontrollieren, um ein Durchbrennen der Muffel möglichst lange zu verhüten. Der Wert dieser Vorschriften wird durch Messungsresultate belegt. (Z. angew. Ch. **1897**. 361—64. 15/6.) SCHMITZ-DUMONT.

Kintzlé, *Fortschritte im Thomasprozesse.* Vf. schildert die technischen Verbesserungen, welche der Thomasprozeſs von seiner Einführung an in allen Betriebszweigen erfahren hat. Die Ausführungen sind nur zum kleinsten Teil von chemischem Interesse. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 188—90. 11/6. Aachen.) MEYER.

W. Stahl, *Über chlorierende Röstung kupferhaltiger Geschicke.* Dieses Verf. zur Röstung armer Kupfererze ist zuerst von ORSCHALL, LONGMAID, MAUMENÉ, BECHI, HAUPT u. PHILLIP's ausgeführt worden u. teilweise auch im Groſsen zur Anwendung gelangt. Speziell in England hat HENDERSON die chlorierende Röstung für Zugutemachung kupferhaltiger Kiesabbrände der Schwefelsäurefabriken angewandt. Die Eisenkiese, welche 2—4% Kupfer enthalten, werden zunächst geröstet und die Röstgase auf Schwefels. verarbeitet. Die Kiesabbrände werden gemahlen, mit 12—18% Kochsalz vermischt u. das Gemenge in Öfen bei beginnender Rotglut geröstet. Bei zu hoher Steigerung der Temperatur verdampft viel Kupferchlorid, sowie Chlorsilber und Chlorgold, und es entsteht schwer l. Cuprochlorid. Die Röstgase, welche Chlorverbb. des Kupfers, schweflige S., Salzs. und Schwefels. enthalten, werden in Kondensationstürmen verdichtet. Zur chlorierenden Röstung verwendet man Muffelöfen, Flammöfen mit Schutzgewölben, gewöhnliche Fortschaufelungsöfen oder rotierende Öfen. Letztere verdienen den Vorzug vor anderen Konstruktionen, erfordern aber mehr Reparaturen. Das Röstgut wird in rotierenden Trommeln oder meist in mit Bleiblech oder Asphalt ausgekleideten Holzbottichen ausgelaugt, wozu das saure Kondensationswasser mit weiterem Zusatz von S. benutzt wird. Die Extraktionsrückstände werden mit W. ausgewaschen und können dann in briquettierter Form für den Eisenhochofenprozeſs Verwendung finden. In den ersten Extrakten ist alles Gold u. Silber enthalten. Diese Metalle werden nach CLAUDET mit Jodkalium oder Jodzink gefällt, die Fällung wird von der Lauge getrennt und behufs Wiedergewinnung des Jods mit Salzs. und Zink oder mit Schwefelnatrium behandelt. Man erhält wiederum NaJ, resp. ZnJ_2 und einen silber- und goldsulfidhaltigen Schlamm.

Sind jedoch in den Extraktionslaugen erheblichere Mengen Cuprochlorid und Bleichlorid enthalten, so fällt man erst einen Teil des Kupfers mit Eisen aus; die Fällung enthält dann alles Gold und den gröfsten Teil des Silbers; dieselbe wird dann elektrolytisch weiter verarbeitet. Alles übrige gelöst gebliebene Kupfer ist hinreichend silberarm, um nach dem gewöhnlichen Verf. verarbeitet zu werden. — Die von den Edelmetallen befreite Kupferlsg. wird in Cementiergefäfsen unter Erwärmung mit Wasserdampf durch Eisen gefällt und das abgeschiedene Cementkupfer, nachdem es von anhaftendem Eisen getrennt ist, dem gewöhnlichen Raffinierprozefs unterworfen. Es gelingt auf diese Weise meist, das Kupfer bis zu 0,1—0,3% zu extrahieren. Das Verf. wird angewandt in England, Schweden, Belgien, Österreich u. in Deutschland in Duisburg und auf der Königshütte in Oberschlesien. In Oker war dasselbe bis vor einigen Jahren für Zugutemachung der ordinären Erze — kupferhaltiger Schwefelkiese — in Anwendung.

In Niederfischbach im Siegerland hat man im Anschlufs an dieses Verf. Verss. ausgeführt, kupferhaltigen Spateisenstein durch chlorierende Röstung zu gute zu machen. Dieses Erz enthält etwa 10—15% Kupferkies, 3—10% Eisenkies, 32—55% Eisenspat, 5—12% Manganspat, 2—5% Bitter- und Kalkspat, 88% unl. Rückstand. Vor der Zerkleinerung müssen diese Erze vorgeröstet werden, um sie mürber zu machen, die Kohlens. zu entfernen u. Eisen u. Mangan in Oxyduloxyd überzuführen. (Forts. folgt.) (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 185—87. 11/6. Burgörner bei Hettstedt.) Meyer.

J. C. Boot, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Melassen.* Die von Sidersky (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1881**. 192) beschriebene Methode wird wie folgt modifiziert. Man läfst die in einem Heifswassertrichter erhitzte Melasse nach Ausscheidung der Luftblasen warm in das Pyknometer fliefsen, bis dasselbe nahezu gefüllt ist, kühlt auf 15°, füllt mit einer Kaliumcarbonatlsg., D. 1,40, bis zur Marke auf und wägt. Da die Melassen nahezu D. 1,4 besitzen, wird kein merklicher Fehler verursacht, wenn man annimmt, dafs die Kaliumcarbonatlsg. dasselbe D. hat wie die Melasse. Man findet D. durch Division des Rauminhaltes des Pyknometers in das Gewicht der Melasse + Kaliumcarbonatlsg. Wenn man, wie es Sidersky vorschreibt, mit W. auffüllt, mufs man eine Wägung mehr machen, die durch Füllung mit einer Kaliumcarbonatlsg., deren D. dem D. der Lsg. nahe gleich ist, wegfällt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 415. 31/5. New-York Section. [23/4.*].) Bodländer.

C. J. Lintner, *Bericht über Untersuchungen auf dem Gebiete der Bierbrauerei.* Jahresbericht auf das Jahr 1896 über die Fortschritte der Chemie des Bieres. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 156—60. Juni.) Hefelm.

Dömens, *Analysen englischer, Münchener und Wiener Biere.* Englische Biere ergaben:

	Bass & Co. Spez. Stout	Bass & Co. Pale Ale	Guiness Extra Stout	Bass & Co. Strong Ale	Light Porter Ale
Extraktrest	5,27	4,32	7,02	11,8	2,82
Alkohol	6,11	5,58	5,64	6,85	3,49
Zucker	0,8	0,76	1,03	3,81	0,6
Säure (Milchs.)	0,432	0,234	0,477	0,288	0,09
Flüchtige S. (Essigs.) . . .	0,034	—	0,082	0,017	0,031
Stammwürze	16,8	14,96	17,61	24,2	9,65
Vergärungsgrad	68,6	71,1	60,1	51,2	70,8

	Allsopp Luncheon Stout	Allsopp Light Dinner Ale	Tottenham Lagerbier	Tottenham Pilsener	Tottenham Münchener
Extraktrest	5,37	4,05	4,45	3,02	7,32
Alkohol	5,35	4,65	4,52	4,30	4,92
Zucker	1,53	0,70	1,08	0,71	1,84
S. (Milchs.)	0,504	0,198	0,155	0,126	0,216
Flüchtige S. (Essigs.)	0,3	—	—	—	—
Stammwürze	15,58	13,01	13,16	11,55	16,64
Vergärungsgrad	65,53	68,8	66,18	72,3	56,01

Münchener Lagerbiere enthielten:

	Dunkel				Hell
Extraktrest	7,22	7,23	7,61	7,27	5,50
Alkohol	3,7	6,69	3,7	3,93	4,20
Zucker	2,52	—	2,87	2,38	1,30
S. (Milchs.)	—	0,16	0,15	0,20	0,17
Stammwürze	14,35	14,33	14,71	14,83	13,6
Vergärungsgrad	49,7	49,5	48,3	51,0	59,6

Wiener Biere:

	Extraktrest	A.	Zucker	S (Milchs.)	Stammwürze	Vergärungsgrad
Märzenbier	6,29	4,75	1,45	0,13	15,35	59,0
Lagerbier	5,52	3.89	1,25	0,15	13,0	57,5

(Wchschr. Brauerei **13.** 1343; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11.** 555.) Prosk.

Saare, *Japanisches Bier.* Eine Probe japanischen Bieres, das unter der Bezeichzeichnung „Yebisu Japan Beer Brewery Co., Maguronura Tokyo Japan", geht und pasteurisiert war, enthielt:

A.	Extrakt	Maltose	Dextrin	Gesamts. (Milchs.)	Proteïn
4,56	5,23	1,29	2,41	0,161	0,491%

Asche	P_2O_5	Glycerin	Berechnete Stammwürze	Vergärungsgrad
0,222	0,051	0,120	13,98%	62,6

(Wchschr. Brauerei **13.** 1036; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11.** 556.) Prosk.

R. Wahl und **Max Henius,** *Über die Zusammensetzung der amerikanischen Biere.*

	Extraktrest	A.	Zucker	Rohproteïn	Essigs.
Gewöhnliche Biere	5,29	3,82	1,62	0,46	0,0035
Ales	5,64	5,55	1,81	0,46	0,0074
Tonics	8,85	4,88	3,88	0,67	0,0041

	Milchs.	Phosphors.	Stammwürze	Wirkl. Vergärungsgrad
Gewöhnliche Biere	0,101	0,068	12,92	59,0
Ales	0,256	0,061	16,73	65,2
Tonics	0,141	0,229	16,57	50,1

Von den Bieren hatten 9,2% einen Vergärungsgrad von 40—50%, 48,7% einen solchen von 50—60%, 36,4% von 60—70% u. 5,7% von 70—75%. (Amer. Brewers Rev. **10**. 152; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 556.) PROSKAUER.

H. Amsel, *Zur Untersuchung von Leinöl.* Zu der Abhandlung über den gleichen Gegenstand von W. LIPPERT (Z. angew. Ch. **1897**. 306; C. **97**. I. 1188) bemerkt Vf., dafs die Verseifungszahl und Wasserrk. nur in völlig klaren Ölen und Firnissen ermittelt werden darf. Zum Nachweis von Harz (Kolophonium) in Leinöl, dessen alkoh. Seifenlsg. auf Wasserzusatz keine eigentliche Trübung giebt, empfiehlt er von neuem neben Bestimmung des Alkohollöslichen die Säurezahl. Nach seinen Erfahrungen zeigen reine Leinöle stets eine unter 3 liegende Säurezahl (Kolophonium 162—172). Für eingedickte Leinöle (Dick- oder Standöle) sind diese Rkk. nicht brauchbar; dieselben geben leicht 40% und mehr an A. ab, zeigen mitunter Säurezahlen zwischen 20 und 30, wie Vf. an selbst dargestellten Präparaten beobachtete. Leinöle, die erst binnen 3—4 Tagen trocknen, will Verf. nur bedingt beanstanden. Flüssige Siccative sollen hauptsächlich nach dem Trocknungsvermögen beurteilt werden, das sie zu 3% zugesetzt dem Leinöl erteilen. (Z. angew. Ch. **1897**. 369—70. 15/6. Labor. d. Deutschen Malerbundes. Kiel.) SCHMITZ-DUMONT.

Rob. Henriques, *Über kalte Verseifung IV.* (vgl. Z. angew. Ch. **1895**. 721; **1896**. 221 und 423; C. **96**. I. 400 und 1116; II. 604). Zur Prüfung der von v. COCHENHAUSEN und HERBIG (DINGLER's Polyt. Journ. **299**. 261; **301**. 118; C. **96**. I. 439; II. 935) über die Verseifungszahlen von chinesischem Wachs gemachten Angaben untersuchte Verf. zwei Muster, eines (1) von einem Hamburger China-Hause, das andere (2) von HERBIG geliefert. Dieselben zeigten verschiedenes Äufsere, (1) war grofsstrahlig, ähnlich destilliertem Naphtol bei 81,5° völlig geschmolzen, (2) kleinkrystallin und schwerer zerreiblich, bei 83° völlig geschmolzen. Beide sind in h. Petroleumbenzin, Kp. 115 bis 135°, ziemlich reichlich l., so dafs die vom Verf. für Verseifung von Wachsen gegebene Vorschrift auch bei diesen giltig ist; nach Zugabe der K. Verseifungslauge zur h. Bzn.-Lsg. mufs jedoch noch erwärmt werden, bis die ausgefallene M. wieder gel. ist. Auch bei warmer Verseifung empfiehlt sich der Zusatz von 25 ccm Bzn. auf 25 ccm alkohol. KOH, da ohne denselben beim Rücktitrieren mit alkoh. HCl cerotinsaures K störend ausfällt. Muster (1) lieferte bei k. wie bei w. Verseifung übereinstimmend Verseifungszahlen von 92,7—93,4; bei (2) wurden auf k. Wege etwa ebenso hohe Werte wie auf w. erhalten, dieselben schwankten indessen bedeutend von 78,1—86,8. Nach Vf. beruhen diese Schwankungen auf Ggw. leicht zers., ungesättigter Verbb.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren des Wachses aus Petroleumbenzin dargestellter reiner Cerotinsäureceryleester, der Hauptbestandteil in beiden Mustern, F. 81°, ergab bei k. und w. Verseifung übereinstimmend Werte von 73,1—74, im Mittel 73,6. Für reine Cerotins., aus dem Cerylester nach HERBIG's Verf. über das Ca-Salz hin dargestellt, F. 78½°, bestätigte Vf. durch Titration die Zus. $C_{26}H_{52}O_2$, ferner für den Cerylalkohol durch Verseifung des Acetats, F. 63½°, die Zus. $C_{26}H_{53}\cdot CO$, woraus für *Cerotinsäurecerylester* die Zus. $C_{26}H_{51}O_2\cdot C_{26}H_{53}$ folgt. Für $C_{52}H_{104}O_2$ berechnet sich in Übereinstimmung mit obigen gefundenen Werten die Verseifungszahl 73,7. Entgegen der Annahme von HERBIG erfolgt also die Verseifung des Cerotinsäurecerylesters auf k. Wege quantitativ. Wird fortgesetzt. (Z. angew. Ch. **1897**. 366—69. 15/6. Chem. Labor. f. Handel und Industrie.) SCHMITZ-DUMONT.

S. J. Pentecost, *Die Entfernung von Mineralölflecken aus Baumwollgeweben.* Es werden die zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden kritisch besprochen, und eigene Versuche über die Wirkung von Seife in Ggw. von Phenol, Anilin, Terpentinöl oder Ammoniak, sowie von Seife nur mit W. werden mitgeteilt. Auch über die Entfernung der Flecken nach dem Bleichen oder Färben teilt der Verf. seine Erfahrungen mit. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 409—11. 31/5. Nottingham Section [28/4.*].)
BODLÄNDER.

M. J. Langdon, *Notiz über die Verfälschung der Seide.* Zu der Abhandlung von WARDLE (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 297. — C. **97.** II. 78) bemerkt der Verf., daſs die englischen Färber auch ihrerseits die Garne so hoch beschweren sollten, wie die ausländischen, um der Nachfrage nach billigen Seidenstoffen zu genügen. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 405. 31/5. Manchester Section [7/5.*].) BODLÄNDER.

Wilhelm Bersch, *Die Saftreinigung mittels Elektrolyse in der Campagne 1896/97.* Vf. berichtet über das Verf. von SCHOLLMEYER-HUBER, über welches Verss. in der Lobkowitzer Zuckerfabrik zu Unter-Beřkowitz zur Durchführung gelangten. Es kam hierbei die ganze innerhalb 24 Stdn. produzierte Saftmenge zur Elektrolyse. Die Kontrolle wurde sowohl im Fabrikslaboratorium selbst, als auch von verschiedenen Versuchsstationen geführt.

Diese Verss. bestätigten zunächst das Resultat früherer Unterss., daſs nämlich die Möglichkeit, durch Anwendung der Elektrolyse bis 50% von der bei gewöhnlicher Arbeit üblichen Kalkmenge zu ersparen, gegeben ist. Durch die Elektrolyse fand ferner unter gleichzeitigem Zusatze von nur 0,25% CaO eine Verbesserung des Quotienten um 4,88, bezw. 5,99 Einheiten noch vor der ersten Saturation statt, ein Resultat, das sonst gewöhnlich nur bei Anwendung von 3% CaO, drei Saturationen und drei Filtrationen erreicht wird. — Der elektrolysierte Saft muſste in Unter-Beřkowitz samt den darin suspendierten Abscheidungen direkt weiter verarbeitet werden. Der Betrieb erlitt hierdurch keine Störung, auch das Rendement blieb gleich, dagegen war es auffallend, daſs von der dritten Saturation ab die Säfte gefärbt erschienen, was auch beim Dicksaft und der Füllmasse der Fall war. Der Grund dafür wurde in den beigemengten, durch die Elektrolyse abgeschiedenen und wahrscheinlich auch veränderten Stoffen gefunden, weshalb es unbedingt nötig sein wird, diese Stoffe durch Filtrieren zu entfernen. Der elektrolysierte Saft filtriert sehr leicht und liefert ein blankes Filtrat. Der beim Filtrieren durch Wellblechfilter gewonnene Schlamm (10 000 l elektrolysierter Saft gaben 316 kg nassen Schlamm) enthielt:

W.	Eiweiſs	Andere N.-Stoffe	Zucker	Andere org. Stoffe	Asche
70,11%	2,50%	1,58%	7,49%	5,51%	12,81%.

316 kg nasser Schlamm entsprechen somit 94 kg trockenem Schlamm, u. 100 l Saft liefern 0,94 kg Schlammtrockensubstanz, in der im nicht abgesüſsten Zustande 0,236 kg Zucker enthalten sind. Der Schlamm ist infolge seines relativ hohen Gehaltes an N und an organ. Substanz überhaupt, sowie an P_2O_5 (in den Mineralsubstanzen 2,60%) ein Düngemittel, das dem gewöhnlichen Saturationsschlamm im Werte überlegen ist. Die Menge des bei der Elektrolyse resultierenden Schlammes beträgt 3,5—4% vom Rübengewicht.

Vf. bemerkt noch, daſs bei Verarbeitung eines minderwertigen Rübenmaterials durch Elektrolyse im Verhältnis zu besserem Material noch günstigere Resultate werden erzielt werden, als die vorliegenden sind, u. daſs es möglich sei, den Schlamm abzusüſsen. Die Filtration des elektrolysierten Saftes u. die Absüſsung des Schlammes sind derzeit jene Prodd., mit welchen sich die nächsten Verss. in erster Linie zu befassen haben werden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **26.** 41—46. 25/6.)
PROSKAUER.

Oskar Köhler, *Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ein Beitrag zur Frage der Melassebildung.* Zunächst bestätigt der Vf. die Ansicht Degener's, daſs durch längere Zeit anhaltende höhere Temperaturen die Viskosität der Zuckerlsgg. vermehrt, das Löslichkeitsvermögen des Zuckers bei Ggw. von Nichtzuckerstoffen ganz bedeutend vergröſsert und auf diese Weise eine Menge Melasse gebildet wird. — Um dann den Beweis zu führen, daſs die meisten Salze bei ein u. derselben Temperatur in gesättigter Zuckerlsg. leichter l. wären, als in W., wurden Verss. zu gleicher Zeit u. unter den nämlichen Bedingungen mit einer wss. Lsg. des Salzes und mit gesättigter Zuckerlsg. vorgenommen. Die innegehaltene Temperatur betrug 31,25° C (25° R.). Die Löslichkeit des Zuckers kann diesen Verss. zufolge durch Ggw. gröſserer Mengen Nichtzucker ganz bedeutend gesteigert werden. Besonders ungünstig wirken die organisch sauren Kalisalze, wie Acetat, Butyrat, Citronat, auſserdem K_2CO_3, während Natronsalze und die anorganischen Kalisalze die Löslichkeit des Zuckers nur wenig vermehren und einige, besonders Na_2SO_4, $CaCl_2$ und $MgSO_4$, sogar Zucker in bedeutenden Mengen auskrystallisieren lassen. Von den Versuchszahlen mögen folgende angeführt sein.

Löslichkeit des Zuckers bei Ggw. von folgenden Salzen in 100 Tln. W.:

Kaliumacetat	324,8	NaCl	236,3	Na_2SO_4	183,7
Kaliumbutyrat	306,1	Na_2CO_3	229,2	Calciumacetat	190,3
Kaliumcitronat	265,4	KNO_3	224,7	$CaCl_2$	135,1
KCl	246,5	K_2SO_4	219,0	$MgSO_4$	119,6
Natriumacetat	237,6				

Die Salze, welche schon Marschall als „positive Melassebildner“ bezeichnet hat, können also bei Gegenwart gröſserer Mengen sehr viel Zucker in Lsg. erhalten, während die zuletzt angeführten Salze, von Marschall „negative Melassebildner“ genannt, als „zuckerausfällende“ zu bezeichnen sind.

Die Löslichkeit obiger Salze in 100 Tln. W. und in gesättigter Zuckerlsg. bei 31,25° C. ist folgende:

	KCl	K_2CO_3	$KC_2H_3O_2$	$KC_6H_7O_7$	KCl
Gesättigte Wasserlsg. .	38,2	95,9	286,3	159,7	35,9
Gesättigte Zuckerlsg. .	44,8	105,4	293,5	219,0	42,3

	Na_2CO_3	$NaC_2H_3O_2$	K_2SO_4	KNO_3
Gesättigte Wasserlsg.	22,0	46,9	12,4	47,7
Gesättigte Zuckerlsg.	24,4	57,3	10,4	41,9

	Na_2SO_4	$Ca(C_2H_3O_2)_2$	$CaCl_2$	$MgSO_4$
Gesättigte Wasserlsg.	45,4	35,4	88,5	47,5
Gesättigte Zuckerlsg.	30,5	26,3	79,9	36,0.

Die Annahme Herzfeld's, wonach die Salze in Zuckerlsgg. leichter l. seien, wie in W., gilt nur für eine gewisse Reihe von Salzen, unter denen auch solche existieren, welche in Zuckerlsg. weniger l. sind; es scheint eine gegenseitige Beeinflussung im Lösungsvermögen des Zuckers und der Nichtzuckerstoffe zu einander zu bestehen, derart, daſs, je mehr ein Salz Zucker in Lsg. zu erhalten vermag, desto mehr es selbst in Lsg. bleibt, und umgekehrt. Das zuckerausfällende Vermögen des $MgSO_4$ lieſse sich durch die B. einer Doppelverb. dieses Salzes mit Zucker, welche 6 Mol. W. in gebundener Form enthält und dasselbe beim Erhitzen leicht abgiebt, erklären. (Dtsch. Zucker-Ind.; Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **26**. 46—58. 25/6.)

Proskauer.

Schluſs der Redaktion: den 5. Juli 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 4. 28. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Villard, *Experimentalstudien über Hydrate von Gasen.* Einleitend beschreibt Vf. an der Hand von Abbildungen eine Reihe von App., welche er zur Kompression und Dest. der benutzten Gase, sowie zur Messung des Gasdruckes bei verschiedenen Verss. konstruierte. Erstere gründen sich auf das gleiche Prinzip, wie der früher vom Vf. beschriebene Kompressionsapp. (Ann. Chim. Phys. [7.] **10**. 387; C. **97**. I. 729). Betreffs dieser und anderer bei den einzelnen Verss. durch Abbildungen erläuterten App. mufs auf das Original verwiesen werden.

Hydrat von Stickoxydul wurde vom Vf. zum ersten Male 1888 erhalten. Zu seiner Darst. genügt es nicht, W. und das komprimierte Gas zusammenzubringen u. zu schütteln, sondern es mufs die B. durch Einwerfen eines Krystalles des Hydrates oder eines festen Körpers angeregt werden. Wurde in einer Glasröhre W. und fl. N_2O mit etwas Hg als Rührmittel geschüttelt, so erfolgte keine Rk., das Hydrat schied sich indessen gleich krystallisiert ab, wenn ein Stückchen Pt zugegeben wurde, oder wenn das Hg etwas HgO enthielt. Der Bildungsvorgang ist demnach analog dem Erstarren überschmolzener Substanzen, bezw. Krystallisieren übersättigter Lsgg. Mit Eis reagiert N_2O nicht unter B. des Hydrates. Die Verb. dissociiert nur, wenn die äufseren Bedingungen Austritt des W. in fl. Form gestatten, sie ist dementsprechend bei Atmosphärendruck beständig, solange die Temperatur unter 0°. Die Dissociationsspannung wurde bei Temperaturen von —9° bis +12° unters. Aus der ausführlichen Reihe seien nur einige Werte gegeben: —9° 3,6 Atm.; —4,7° 5,8 Atm.; 0° 9,7 Atm.; +71° 21,5 Atm.; +10,7° 34,7 Atm. Bei 12° erreicht die Dissociationsspannung die Elastizitätsgrenze des N_2O. In Gemischen aus Luft und N_2O ist das Hydrat beständiger, als in N_2O, z. B. verbleibt es bei 15° unzers. in N_2O bei einem Druck von 250 Atm., in einem Gemisch aus Luft und 25% N_2O bei 210 Atm. Bei 17° bedarf es in diesem Gemisch 600 Atm., um sich zu halten. In W. zeigt das Hydrat gleiche Dissociationsspannung wie in N_2O. Die Zus. wurde durch Gasmessung zu $N_2O \cdot 6H_2O$ gefunden, D°. 1,15, Krystallform kreuzweise verwachsene, nach den Oktaederaxen orientierte, Nadeln seltener quadratische Täfelchen, Tetraeder, des regulären Systems. Die Krystalle schmelzen nicht bei Erhöhung der Temperatur unter konstantem Druck, sondern zers. sich. Der Lösungskoeffizient in W. ergab sich bei Luftdruck zu 1,3, bei 21 Atm. zu 1,05. Die Bildungswärme aus fl. W. und freiem Gas betrug 15 Cal. — Darst. des Hydrates und Zers. desselben durch Wärme liefert in bequemer Weise absolut reines N_2O.

Hydrat der Kohlensäure. Die B. vollzieht sich ganz wie bei der vorbeschriebenen Verb., hat die Zus. $CO_2 \cdot 6H_2O$ und zeigt gleiche Krystallform u. Eigenschaften wie $N_2O \cdot 6H_2O$. Aus der Reihe der von —6° bis +10° gemessenen Dissociationsspannungen die folgenden: Bei —6° 6,5 Atm.; bei 0,43° 12,7 Atm.; bei +10° 44,3 Atm.; Bildungswärme 14,9 Cal.

Hydrat von Acetylen, $C_2H_2 \cdot 6H_2O$, bildet sich analog den obigen Verbb., zeigt gleiche Krystallform wie diese, ist schwerer wie W.; Dissociationsspannung bei 0° 5,75 Atm., bei 7° 12 Atm., bei 15° 33 Atm.; Bildungswärme 15,4 Cal., ist etwas weniger beständig als die vorgenannten Verbb., bei Atmosphärendruck mufs die

Temperatur auf —40° gehalten werden, um jede Zers. auszuschließen, bei —0,5° ist die Zers. sehr langsam; im übrigen zeigt es gleiche Eigenschaften wie die analogen Verbb. Zur Darst. ließ sich nur C_2H_2 aus CaC_2 verwenden, da das aus Acetylenkupfer durch HCl freigemachte eine Cl-Verb. enthielt. — *Hydrat aus Äthylen.* Die Analysen gaben Werte entsprechend $C_2H_4 \cdot 6,5H_2O$ bis $C_2H_4 \cdot 7,7H_2O$, doch schließt Vf. aus den völlig mit $C_2H_2 \cdot 6H_2O$ übereinstimmenden Eigenschaften auf die Zus. $C_2H_4 \cdot 6H_2O$; Dissociationsspannung bei 0° 5,5 Atm.; bei 9,6° 16,35 Atm.; bei 17° 44,8 Atm.; Bildungswärme 15,4 Cal.

Hydrat der schwefligen Säure. SO_2, aus H_2SO_4 und Hg entwickelt, zur Fl. komprimiert u. durch Dest. gereinigt wurde analog N_2O bei besonders sorgfältigem Ausschluß von Luft mit W. zur Rk. gebracht, um B. von H_2SO_4 zu verhüten. Im Gegensatz zu den vorerwähnten Gasen reagiert SO_2 auch mit Eis unter B. des Hydrates. Die Analysen der erhaltenen Krystalle stimmten einheitlich und gut auf $SO_2 \cdot 6H_2O$ (die abweichenden Formeln anderer Autoren erklären sich durch W. oder H_2SO_4 im Präparat, sowie fehlerhafte Analysenmethoden). Die Krystalle zeigen gleiche Formen wie die der übrigen Hydrate; die Dissociationsspannung ist sehr gering, bei 0° noch weit unter Atmosphärendruck. — *Hydrat des Chlormethyls*, analog dargestellt, zeigte gegenüber früher analysierten Präparaten mit Sicherheit die Zus. $CH_3Cl \cdot 6H_2O$, in seinen Eigenschaften ist es $SO_2 \cdot 6H_2O$ durchaus gleich. CH_3Cl reagiert ebenfalls mit Eis. — Aus dem vorstehenden Beobachtungsmaterial folgert Vf. für die Hydrate des H_2S und Cl als Glieder dieser Reihe die Zus. $H_2S \cdot 6H_2O$ und $Cl_2 \cdot 6H_2O$, da ihre Krystallformen, Dissociationsspannungen u. sonstigen Eigenschaften den oben analysierten Hydraten analog sind, und stellt weiter die verallgemeinernde Folgerung auf: Die dissociierbaren, nur in festem Zustande existierenden Verbb. von W. mit den verschiedensten Gasen sind isomorph, krystallisieren regulär, haben die Zus. $M \cdot 6H_2O$ (M = 1 Mol. Gas). — Nicht hierzu gehören HCl, H_2O u. $HCl \cdot 2H_2O$, welche zwar dissociierbar, aber auch fl. existieren.

Hydrate von flüssigen Körpern. Es gelang dem Vf., diese Verbb. auch bei Temperaturen über 0° stabil zu erhalten dadurch, daß er sie in entsprechend stark komprimierte, indifferente Gase brachte. *Hydrat von Chloräthyl* bildet sich bei 0° leicht analog dem des CH_3Cl, bei 15° ist es beständig in H von 40 Atm., N von 55 Atm., O von 38 Atm. In C_2H_5Cl wirkt der Druck kaum merklich auf die Zersetzungstemperatur; unter Atmosphärendruck zers. es sich bei +4°; unter 40 Atm. bei +4,8°. Es krystallisiert ebenfalls in den oben erwähnten Formen des regulären Systems. — *Hydrat von Jodmethyl* hielt sich, abweichend von den gleichartigen von Forcrand beschriebenen Verbb., unter Atmosphärendruck bei +5°, in Luft von 100 Atm. bis 18°, verhält sich völlig wie die übrigen Hydrate. Dasselbe ist bei den folgenden der Fall: *Hydrat von Methylenchlorid*, unter Atmosphärendruck bei +2° beständig (an dem benutzten, aus CCl_3H fraktionierten CH_2Cl_2 wurde Kp. 41—42° konstatiert). Diese Zersetzungstemperatur wird durch 40 Atm. in CH_2Cl_2 nicht beeinflußt, ebenso in H. In N besteht es unter 100 Atm., in O unter 75 Atm. noch bei 15,5°. — *Hydrat von Chloroform;* die Angaben von Chancel und Parmentier werden bestätigt. — *Hydrat von Äthylidenchlorid* bildet sich leicht bei 0° u. Atmosphärendruck, unter 100 Atm. in Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. — *Hydrat von Chloräthylen*, (C_2H_3Cl), unter den gleichen Bedingungen erhalten. Die folgenden Hydrate können bei 0° unter gewöhnlichem Druck nicht gewonnen werden. — *Hydrat von Schwefelkohlenstoff* bildet sich leicht in Luft von 50 Atm. bei 0° bis +1°; in N zers. sie sich bei 0° und 50 Atm., bilden sich wieder bei 60 Atm.; in O tritt Zers. ein bei 0° und $<$32 Atm., Wiederbildung bei 40 Atm. — *Hydrat von Äthylenchlorid*, ($C_2H_4Cl_2$), in Luft unter 100 Atm. bis +18° beständig. — *Hydrat von Jodäthyl*, (C_2H_5J), in N unter 100 Atm. bis +8° beständig. — *Hydrat von Bromäthyl*, (C_2H_5Br), in N genügen einige Atmosphären Druck zu seiner B., unter 60 Atm.

bis $+13^{\circ}$ beständig. — *Hydrat von Tetrachlorkohlenstoff*, (CCl_4), in N von 45 Atm. bei $+14^{\circ}$ zers., zurückgebildet bei 60 Atm. Den eigentümlichen Einflufs der komprimierten indifferenten Gase auf die Beständigkeit dieser Hydrate bringt Vf. in Zusammenhang mit dem Lösungsvermögen der komprimierten Gase für die den Hydraten zugrunde liegenden Fll. Aus den übereinstimmenden Eigenschaften vorstehender Hydrate fl. Körper und ihrer Analogie mit den Hydraten der Gas folgert Vf. auch für erstere die Zugehörigkeit zur Klasse $M \cdot 6 H_2O$. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11.** 289—394. Juli.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Traube, *Ausdehnung des Gesetzes von Boyle-van der Waals-Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten.* Nach den früher wiederholt referierten Ansichten des Vf.'s ist das Molekularvolum einer Fl. $\frac{m}{d} = \Sigma n C + \Phi$, wo $\Sigma n C$ die Summe der Atomschwingungsräume, Φ das molekulare Covolum bezeichnet. $\Sigma n C$ war nun $=$ 3,5-mal der Molekularrefraktion (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2732; C. **97.** I. 81), d. h. die Atomschwingungsräume proportional den Atomkernräumen (wahren Atomräumen). In der Gleichung von VAN DER WAALS: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$, ist nach VAN DER WAALS b das Vierfache des Kernvolums, doch nimmt der Faktor 4 bei Flüssigkeitsdichte nach einem bisher unbekannten Gesetze ab. Der Vf. zeigt, dafs b nichts anderes ist, als $\Sigma n C$, dafs aber einer Annahme von CLAUSIUS gemäfs, an Stelle des Faktors 4 der Faktor $4\sqrt{2}$ für verdichtete Gase zu setzen ist, und dafs dieser Faktor von der kritischen Temperatur bis zu 0° abnimmt im Verhältnis $4\sqrt{2} : 3{,}5\sqrt{2}$. Aus VAN DER WAALS' Gleichung $b = 3\varphi$ wird $b = 3\sqrt{2}\varphi$. Die Untersuchung von YOUNG über das kritische Volum stimmt hiernach gut mit der Theorie überein.

Vf. zeigt nun, indem er für b die aus der Dichte der Fll. berechneten Volumwerte einsetzt, dafs VAN DER WAALS' Gleichung allgemein für Fll. gilt. $v - b$ ist $= \Phi$, d. h. $=$ dem Covolum, $\frac{a}{v^2}$ ist der innere Druck der Fll. $= K$, und man erhält bei Vernachlässigung der kleinen Gröfse p für Fll. $K\Phi = RT$, d. i. das Gesetz von BOYLE. Dafs Φ für normale Fll. sich annähernd proportional der absoluten Temperatur ändert, hat Vf. bereits früher nachgewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 3297; C. **96.** I. 636). — Da ein Grammmolekül im Gaszustande bei 0° das Covolum von nahezu 22380 ccm, also normale Fl. von 24,5 ccm einnimmt, so ist der Binnendruck für nicht assoziierte Fll. $=$ 22380 : 24,5 $=$ 913 Atm. Für assoziierte Fll. steigt derselbe an bis 2330 Atm. bei W. Die aus den Binnendrucken $K = \frac{a}{v^2}$ berechneten Konstanten a stimmen annähernd überein mit den Gröfsen $a = 27\pi b^2$ nach VAN DER WAALS. Ebenso berechnet Vf. aus den Kompressionskoeffizienten der normalen KW-stoffe $K =$ 870 Atm. Die Gröfsen a und b sind somit aus der Dichte der Fll. leicht zu berechnen, und die Kontinuität zwischen Gasen und Fll. jetzt vollständig bewiesen. Da a und b in einfacher Beziehung stehen zu den drei kritischen Gröfsen π, φ u. ϑ, so kann man diese Gröfsen, wenn auch vorläufig nur noch aus der Dichte der Fll., berechnen. Ebenso gelingt es, da die molekulare Verdampfungswärme der kritischen Temperatur u. diese wiederum dem Quotienten $\frac{a}{b}$ proportional ist, die Verdampfungswärme aus der Dichte der Fll. zu berechnen. (WIEDEMANN's Ann. **61.** 380—90. Berlin. Techn. Hochsch.) MEYER.

J. Traube, *Zur Kinetik der Flüssigkeiten.* Man kann die Gleichung von VAN DER WAALS auch schreiben: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{3} n m v G^2$, wo die Zeichen die

bekannte Bedeutung haben. Unter Berücksichtigung dessen, was in der vorigen Mitteilung gesagt wurde, wird die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle $G = \sqrt{\frac{3K\Phi}{m}}$, und hieraus folgt, dafs die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle gleich derjenigen der Gase ist.

Denkt man sich das Molekularvolum einer Fl. $Vm = \Sigma n O + \Phi$ als Kugel, u. als innere Kugel die Summe der Atomschwingungsräume, so wird die Weglänge L eines Flüssigkeitsmoleküls $= \sqrt[3]{Vm} - \sqrt[3]{\Sigma n O}$. Die so berechneten Weglängen zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den aus der Reibung berechneten Weglängen der Gasmoleküle. Dividiert man die Weglängen in die Geschwindigkeiten, so erhält man die Schwingungszahlen pro Sekunde. Es ergiebt dies für Fll. Zahlen von der Gröfsenordnung 10^{13}; dies ist die Gröfsenordnung der Wärmestrahlen. (Nachträgliche Anmerkung des Vf.'s.) Nach Vf. entsprechen 3,5 Quadrillionen Wasserstoffatome einem Gramm. (Wiedemann's Ann. **61**. 391—95. Berlin. Technische Hochschule.) Meyer.

J. Traube, *Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten.* Wird die Assoziation der Fll. berücksichtigt und ferner die durch die Beziehungen von Lichtbrechung und Dichte gebotene Annahme gemacht, dafs das Schwingungsvolum der Atome nicht konstant ist, sondern der relativen Anziehung der miteinander verbundenen Atome gemäfs sich ändert, so wird der Satz von Avogadro allgemein giltig für Fll. Daraus folgt unmittelbar, dafs für nichtassoziierte Fll. $K = \frac{a}{v^2}$ konstant ist, und hieraus, dafs die Kohäsion der Fll. a direkt proportional dem Prod. aus den molekularen Massen und umgekehrt proportional dem Quadrat der Dichte ist. (Wiedemann's Ann. **61**. 396—400. Berlin. Techn. Hochsch.) Meyer.

W. C. Dampier Whetham, *Das Ionisierungsvermögen von Lösungsmitteln.* Wenn eine Fl. von gröfserer Dielektrizitätskonstante als W. bekannt wäre, müfste in ihr gelöstes W. in seine Ionen gespalten werden. Es wurde geprüft, wie sich Lsgg. von W. in Ameisens., Essigs. u. Trichloressigs. verhalten. Die Dielektrizitätskonstanten der drei Fll. sind kleiner als die des W., nämlich 62,0, 10,3 und < 10. Die Kurven der Leitfähigkeit bei zunehmendem Wassergehalt bestehen in allen drei Fällen aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Ast. Der absteigende Ast, der die Leitfähigkeit der SS. in wss. Lsg. ausdrückt, nähert sich asymptotisch der Koordinatenaxe, auf welcher die Leitfähigkeiten aufgetragen sind. Bei Essigs. u. Trichloressigs. ist der erste Teil der aufsteigenden Kurve asymptotisch der Axe genähert, auf der die Prozentgehalte an W. aufgetragen sind. Die beiden Äste der Kurve sind also in diesem Falle nicht symmetrisch. Dagegen ist bei der Ameisens. der aufsteigende Ast zwar noch von dem absteigenden verschieden, aber weniger verschieden als bei den anderen beiden SS. Man kann noch nicht die Leitfähigkeit der Lsgg. von W. in Ameisens. auf die Dissociation des W. zurückführen, besonders da die Gefrierpunktserniedrigung der Ameisens. durch W. etwas kleiner ist als die normale, für einfache Moleküle berechnete. Immerhin glaubt der Vf. aus der Kurvenform schliefsen zu dürfen, dafs ein Lösungsmittel, dessen Dielektrizitätskonstante gröfser ist als die der Ameisens. und die des W., letzteres dissocieren würde. (Philos. Mag. [5.] **44**. 1—9. Juli.) Bodländer.

Vladimir Novák, *Spezifische elektrische Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte von Lösungen von Wasser in Ameisensäure.* Es wurden die Gefrierpunkte und die Leitfähigkeiten bei wechselnden Temperaturen für Lsgg. von 0—22 Grammmolekülen W. in einem Liter Ameisens. bestimmt. Die Leitfähigkeit nimmt proportional dem

Wassergehalt zu, und ähnliche Proportionalität besteht zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration. Die spezifische Leitfähigkeit der wasserfreien Ameisens. ist beim F. 8,52°, 1,5 $\times$ 10^{-9} in Quecksilbereinheiten bei 8,52°. Der Temperaturkoefficient der Leitfähigkeit ist für Lsgg. mit bis 6% W., 0,020 für jeden Grad. Die Gefrierpunktserniedrigung ist bei sehr verdünnten Lsgg. nur sehr wenig niedriger als die nach der VAN'T HOFF'schen Formel berechnete. (Philos. Mag. [5.] **44.** 9—20. Juli. Cambridge.) BODLÄNDER.

Paul Drude, *Zwei Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen.* Es wird im Anschluſs an die früheren kurzen Mitteilungen (WIEDEMANN's Ann. **60.** 500; C. **97.** I. 1114. Ber. Dtsch. chem Ges. **30.** 940; C. **97.** I. 1194) eine genaue Beschreibung der beiden Methoden gegeben. Bei der ersten Methode befindet sich die zu untersuchende Fl. in einem ziemlich groſsen, etwa $^1/_4$ oder $^3/_4$ l fassenden Glastrog, welcher von den Drähten der Sekundärleitung durchzogen wird. Es werden die Wellenlängen der von einem Erreger erzeugten Schwingungen gewisser mittlerer Periode in Luft und in der zu untersuchenden Substanz verglichen. Die Messung der Wellenlänge beruht auf Aufsuchung derjenigen Lagen eines Metallbügels auf den beiden Drähten, bei welchen eine vor dem Glastrog über die Drähte gelegte Vakuumröhre am stärksten aufleuchtet. Neben diesen Resonanzlagen können auch die Dissonanzlagen bestimmt werden, d. h. diejenigen, bei welchen die Vakuumröhre am schwächsten leuchtet. Die Entfernung zwischen zwei Resonanzlagen beträgt eine halbe Wellenlänge; sie ist verschieden für verschiedene Füllungen des Glastroges. Ist λ die Wellenlänge in Luft, λ' die Wellenlänge in der untersuchten Fl., so ist n = λ/λ' der elektrische Brechungsexponent der Fl., u. sein Quadrat die Dielektrizitätskonstante, sofern keine Absorption vorliegt.

Absorption der elektrischen Schwingungen tritt ein, wenn die Fl. Leitungsvermögen besitzt. Bezeichnet man den Absorptionsindex einer Lsg. mit n, so ist die Dielektrizitätskonstante $E = n^2(1-K^2)$, wo n wieder das Verhältnis der Wellenlängen ist. K läſst sich für einen Leiter aus der Leitfähigkeit berechnen. Vergleicht man die Brechungsindizes von W. mit denen von wss. Lsgg. von Elektrolyten, so ergiebt sich, daſs dieselben verschieden sind, daſs aber die Werte der Dielektrizitätskonstante dieselben werden, wenn man sie aus den beobachteten n und den nach der Leitfähigkeit bestimmten K berechnet. Die direkte Bestimmung des Absorptionsindex erfolgt dadurch, daſs man feststellt, wieviel Resonanz- und Dissonanzlagen sich beobachten lassen, wenn man den Bügel innerhalb des Glastrogs verschiebt. Es giebt nun eine Reihe von nicht leitenden Fll., welche gleichfalls Absorption der elektrischen Schwingungen zeigen. Diese Absorption wird als anomal bezeichnet, weil sie sich nicht aus der Leitfähigkeit ergiebt. Der Absorptionsindex eines Nichtleiters ist dem einer elektrolytisch leitenden Fl. gleich, wenn die Anzahl der beobachtbaren Resonanz- nnd Dissonanzlagen in beiden Fll. dieselbe ist, oder wenn bei der ersten Dissonanzlage ein gleich starkes Minimum des Leuchtens der Vakuumröhre eintritt, wie bei der ersten Dissonanzlage im Leiter.

Das Prinzip der zweiten Methode ist schon früher angegeben worden. Hier bildet ein $^1/_4$ ccm fassendes Kölbchen mit der zu untersuchenden Substanz den Bügel zwischen den beiden in Luft befindlichen Drähten. Durch Verschiebung der Drähte mit dem Kolben in zwei Metallröhren werden die Stellen bestimmt, bei denen maximales Leuchten an einer Vakuumröhre eintritt. Geht man von der Stellung der Drähte aus, bei welcher ein Stück Metalldraht statt des Kölbchens das maximale Leuchten hervorruft, so erhält man aus der Stellung der Drähte bei eingelegtem Kolben und zwei für jeden Kolben ein für allemal festzustellenden Konstanten direkt die Dielektrizitätskonstante der Fl. im Kolben. Die Berechnung wird am besten

durch eine graphische Interpolation erspart. Werden elektrolytisch leitende oder anomal absorbierende Lsgg. untersucht, so tritt bei keiner Stellung der Drähte so gutes Leuchten auf wie bei nicht absorbierenden Substanzen. In Übereinstimmung mit der Theorie, und als deren beste Bestätigung ergiebt sich, daſs bei zunehmender Leitfähigkeit das Leuchten der Vakuumröhre bei der Resonanzstellung schwächer wird, durch ein Minimum geht und bei weiterer Zunahme der Leitfähigkeit wieder steigt. Man kann aus der Stärke des Aufleuchtens bei der Resonanzstellung und aus der Resonanzstellung selbst sowohl für elektrolytisch leitende Fll. als für anomal absorbierende Nichtleiter den Absorptionsindex bestimmen.

Bei wss. Lsgg. von Methylalkohol und W., sowie von Propions. und W. ergab sich nach der ersten Methode eine ziemlich angenäherte Übereinstimmung der gefundenen Dielektrizitätskonstanten mit derjenigen, welche sich nach der Mischungsregel aus der gewichtsprozentischen Zus. berechnen lassen. Genau bestimmt wurden nach der ersten Methode die Dielektrizitätskonstanten ε folgender nicht oder wenig absorbierenden Fll., bei denen also $\varepsilon = n^2$ ist, bei den Beobachtungstemperaturen ϑ:

Substanz	$\varepsilon = n^2$	ϑ Grade	Substanz	$\varepsilon = n^2$	ϑ Grade
Wasser	81,7	17	Acetaldehyd . . .	21,8	10
Äthyläther	4,40	18	Benzaldehyd . . .	17,7	15
Amyläther	3,08	16	Aceton	20,7	17
Methylalkohol . .	33,2	17	Diäthylketon . . .	17,0	15
Ameisensäure . . .	58,5	16	Benzol	2,26	19
Essigsäure	6,29	19	Phenol	9,68	48
Propionsäure . . .	3,15	17	Anilin	7,14	14
Buttersäure (n) . .	2,70	17	Äthyljodid	7,42	18
Valeriansäure (iso) .	2,46	16	Äthylbromid . . .	8,90	18

Neben den Werten von n^2 wurden bei folgenden anomal absorbierenden Fll. auch die Absorptionsindizes $\varkappa$ bestimmt, woraus sich die Dielektrizitätskonstanten nach der Gleichung $\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2)$ ergeben:

Substanz	n^2	$\varkappa$	ϑ Grade	$\varepsilon = n^2(1-\varkappa^2)$
Äthylalkohol	23,0	0,21	17	22,0
Amylalkohol	5,51	0,51	18	4,08
Glycerin	25,4	0,50	15	19,1

Bei wss. Lsgg. von Rohrzucker läſst sich die Dielektrizitätskonstante nicht aus der Zus. berechnen, weil Rohrzuckerlsgg. anomal absorbieren und dabei die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Schwingungszahl abnimmt. Bei W. nimmt die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur für jeden Grad um 0,45 % ab, bei Methylalkohol um 0,57 %.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Dielektrizitätskonstanten ε und Absorptionsindizes $\varkappa$ bei den Temperaturen ϑ mitgeteilt, die nach der zweiten Methode beobachtet wurden. Die mit f bezeichneten Substanzen sind im festen Zustande untersucht worden. Wo in der Kolonne $\varkappa$ ein * steht, ist $\varkappa < 0,02$.

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$	Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Äthyläther	4,36	18	—	Propylformiat . .	7,72	19	—
Amyläther	2,93	21	—	Isobutylformiat . .	6,41	19	—
Methylformiat . .	8,87	19	—	Amylformiat . . .	5,61	19	—
Äthylformiat . . .	8,27	19	—	Methylacetat . . .	7,03	20	—

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Äthylacetat	5,85	20	—
Propylacetat	5,65	19	—
Isobutylacetat	5,27	19,5	—
Butylacetat (n)	5,00	19	—
Amylacetat	4,79	19	—
Phenylacetat	5,29	19	—
Äthylpropionat	5,68	18,5	—
Äthylbutyrat	5,12	18	—
Äthylvalerat	4,70	18	—
Methylbenzoat	6,62	18	—
Äthylbenzoat	6,04	19	—
Isobutylbenzoat	5,43	18	—
Amylbenzoat	4,99	19	0,02
Aceton	(20,7)	17	—
Methyläthylketon	17,8	17	—
Diäthylketon	17,0	17	—
Methylpropylketon	15,1	17	—
Methylbutylketon (tertiär)	12,2	17	—
Dipropylketon	12,6	17	—
Methylhexylketon	10,5	17	—
Äthylphenylketon	15,5	17	0,04
Acetophenon	15,6	21	—
Acetaldehyd	21,1	21	—
Propylaldehyd	18,5	17	—
Valeraldehyd	10,1	17	—
Benzaldehyd	16,9	22	*
Salicylaldehyd	17,9	17	0,06
Wasser	81,7	17	—
Methylalkohol	32,5	16	0,08
Äthylalkohol	21,7	15	0,21
Propylalkohol	12,3	15	0,41
Isopropylalkohol	15,4	20	0,24
Butylalkohol (norm.)	7,6	19	0,45
„ (sekundär)	11,4	19	0,33
„ (tertiär)	6,5	19	0,40
Isobutylalkohol	6,1	18	0,47
Amylalkohol	5,4	22	0,43
Heptylalkohol	4,1	21	0,31
Allylalkohol	20,6	21	0,07
Benzylalkohol	10,6	21	0,19
Glycerin	16,5	20	0,42
Ameisensäure	57,0	21	0,08
„ f	19,0	2	0,17
Essigsäure	6,46	20	0,07
„ f	4,1	2	0,19
Propionsäure	3,15	17	0,03
Buttersäure (normal)	2,85	20	*
Isobuttersäure	2,60	20	*
Valerians. (normal)	2,67	20	*
Isovaleriansäure	2,74	20	*
Milchs. (Gärungs-)	19,2	19	0,25
Benzol (auch f)	2,26	18	—
Toluol	2,31	19	—
o-Xylol	2,57	17	—
m-Xylol	2,37	17	—
p-Xylol	2,20	17	—
Cumol	2,42	18	—

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Anilin	7,15	21	*
„ aus Sulfat	7,15	18	*
Benzonitril	26,0	21	*
Benzylcyanid	15,0	19	*
Nitrobenzol	34,0	17	0,05
Äthylnitrat	19,6	17	—
Äthyljodid	7,38	18	—
Äthylbromid	8,90	18	—
Acetylchlorid	15,4	18	—
Kohlenstofftetrachlorid	2,18	17	—
Schwefelkohlenstoff	2,64	17	—
Chloroform	4,95	17	—
Bromoform	4,43	17	—
Chloral	6,67	20	—
Chloralhydrat	13?	65	0,03
„ f.	3,3?	19	*
Phenol	9?	50	*
„ f.	4,3?	10	*
Kreosol	6?	17	0,28
Monobromnaphtalin	4,72	19	0,05
Phenylessigester	5,29	21	—
Phenylessigsäure	4,0?	85	*
„	3,2?	20	*
Phenylacetaldehyd	4,78	20	*
Cyanessigester	26,7	18	0,06
Benzaldoxim	3,34	20	0,06
Lävulinsäureester	11,9	21	—
Phtalid	36?	75	—
„ f.	4?	20	—
Furfurol	39,4	23	*
Diphenylmethan	2,6	27	—
„ f.	2,7	17	—
Kohlensäureester	3,15	21	—
Acetal	3,59	21	—
Oxalsäuredimethylester	9,2?	65	—
Oxalsäuredimethylester f.	3,1?	20	—
Oxalsäurediäthylester	8,08	21	—
Acetessigester	15,7	22	—
Malonsäureester	7,70	21	—
Oxalessigester	6,0	19	0,25
Oxalpropionsäureester	8,9	19	0,19
Benzoylessigester	14,3	20	0,24
„	11?	65	*
i-Äpfelsäureester	10,0	18	0,25
Oxymethylenphenylessigester	4,9	20	0,27
Formylphenylessigester	3,0	20	*
Oxymethylenacetessigester	7,6	21	0,08
Oxymethylenmalonester	6,50	22	0,09

Substanz	ε	ϑ	κ	Substanz	ε	ϑ	κ
Oxymethylenbenzylcyanid	5??	180	0,30?	Äthyläthersalicylsäureäthylester	7,0	21	0,06
Oxymethylenbenzylcyanid f. . . .	6??	20	—	Methyläthersalicylsäuremethylester .	7,7	21	0,07
Oxymethylencampher	12,4?	97	0,05	Succinylobernsteinsäureester . . .	3?	130	—
Oxymethylencampher f . . .	5,1?	30	0,05	Succinylobernsteinsäureester f. . .	2,5?	19	—
Pulegon	9,50	19	*	HAGEMANN'sche Ester[1]	17,6	20	0,09
Carvenon	18,0	20	0,12	HAGEMANN'sche Ester[1]	10,4	20	0,27
Bihydrocarvon . .	8,53	19	*	Zimmtsäureester . .	5,26	19	0,08
Terpineol	2,75	20	*	Benzalmalonsäureester	4,3?	21	0,15
Safrol	3,06	21	—	Akonitsäureester . .	5,65	21	0,19
Isosafrol	3,33	21	—	Äthenyltricarbonsäureester . . .	6,45	19	0,08
Dibenzoylmethan .	10,6?	90	0,08	Isakonitsäureester, frisch destilliert .	7,1	20	0,11
„ f.	3,6?	20	*	Isakonitsäureester, 2 Jahre alt . . .	6,0	20	0,11
„ (nicht acid) . .	7,6?	90	0,14	Isakonitsäureester, 5 Jahre alt . . .	4,8	20	*
„ „ f. . . .	3,6	20	—	Isallylentetracarbonsäureester . . .	5,1	19	0,17
Acetylaceton . . .	26,0	22	—	Dicarboxylglutarsäureester . . .	6,2	19	0,10
Benzoylaceton . .	15,4?	80	—	Äthyldicarboxylglutarsäureester . .	4,7	19	0,10
„ f. . .	2,8?	20	*	Dimethyldicarboxylglutarsäureester .	4,1	21	0,03
Benzoylacetessigester	8,4	21	0,26	Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester	5,8	20	*
Acetonoxaläthylester	16,4	19	0,09	Dibenzyldicarboxylglutarsäureester .	2,7	20	*
Acetonoxalmethylester	15,4?	67	0,06	Dicarboxylglutakonsäureester . . .	6,8	19	0,16
Acetonoxalmethylester f.	2,3?	6	—	Äthyldicarboxylglutakonsäureester .	4,3	19	0,03
Acetonphenonoxaläthylester . . .	7,9?	46	0,24				
Acetonphenonoxaläthylester f. . .	3,3?	18	*				
Acetonphenonoxalmethylester . . .	12,8?	70	0,14				
Acetonphenonoxalmethylester f. .	2,8?	18	—				
Salicylsäureäthylester	8,2	21	0,07				
Salicylsäuremethylester	8,8	21	0,07				

Für Mischungen von Aceton und Bzl., sowie von Aceton und W. wurden die Dielektrizitätskonstanten, die D. und die Brechungsexponenten bestimmt. Obwohl Mischungen aus Aceton u. Bzl. keine Kontraktion zeigen, läſst sich ε der Mischungen nicht aus ε der Komponenten berechnen. Ebenso wie die Dielektrizitätskonstante nimmt auch die Absorption bei steigender Temperatur stark ab. Sehr stark ist diese Abnahme beim Benzoylessigester, der wahrscheinlich bei höherer Temperatur aus der Endform in die Ketonform übergeht. Dagegen nimmt beim Benzalmalonsäureester die Absorption mit wachsender Temperatur zu; da auch die Dielektrizitätskonstante zunimmt, ist eine Umlagerung bei höherer Temperatur wahrscheinlich. Beim Aconitsäureester nimmt die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur zu, die Absorption ab. Über den Zusammenhang der anomalen Absorption mit der Gegenwart von Hydroxylgruppen in den Verbb. ist schon früher berichtet worden.

[1] Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 639; C. **97**. I. 982.

Bei Körpern mit starker anomaler Absorption sind die Dielektrizitätskonstanten bei langsamen elektrischen Schwingungen gröfser als bei schnellen Schwingungen. Dadurch werden viele Abweichungen gegen ältere Beobachtungen erklärt. Bei einigen nicht absorbierenden Substanzen ist die Dispersion der *ε* normal, d. h. *ε* nimmt mit zunehmender Schwingungszahl zu. Die Untersuchung der anomalen und normalen Absorption bietet ein grofses Interesse für die Theorie der Dämpfungseinflüsse der Eigenschwingungen der Moleküle. (Z. physik. Ch. **23**. 267—325. 29/6. Leipzig. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

J. Gibson, *Die chemische Wirkung des Lichtes.* Es wird an zahlreichen, der Litteratur entnommenen Beispielen gezeigt, dafs die durch das Licht hervorgerufene bleibende oder vorübergehende Modifikation der Stoffe in dem Sinne verläuft, dafs die Leitfähigkeit der bestrahlten Stoffe vergröfsert wird. Dies gilt z. B. auch für konz. Salpeters., die zwar durch das Licht unter Zerstörung eines Elektrolyten zersetzt wird, bei der aber die infolge der Zersetzung eintretende Verdünnung Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt. Die Konzentration, unterhalb welcher das Licht nicht mehr zersetzend auf Salpetersäure wirkt, fällt nahe mit der Konzentration zusammen, bei welcher die Salpeters. maximale Leitfähigkeit besitzt. (Z. physik. Ch. **23**. 349—54. 29/1.) BODLÄNDER.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. II. Die Umwandlungen der Schwefels.* (Vgl. Z. physik. Ch. **22**. 545; C. **97**. II. 12). Die früher gegebenen Erörterungen werden fortgesetzt mit spezieller Bezugnahme auf die bleibenden Zustandsänderungen, welche Schwefel erleidet, wenn man ihn längere Zeit bestimmten Temperaturen aussetzt. Die theoretischen Schlufsfolgerungen werden an dem von GERNEZ mitgeteilten Beobachtungsmaterial geprüft. Der E. des Schwefels ist nicht konstant, sondern abhängig von den Temperaturen, welchen man den geschmolzenen Schwefel ausgesetzt hat. Dies liegt daran, dafs je nach der Temperatur des geschmolzenen Schwefels sich in ihm wechselnde Mengen von Schwefel bilden, der in Schwefelkohlenstoff unl. ist. Beim E. ist der scheinbar homogene feste Schwefel ein Gemisch der l. und der unl. Modifikation. Das Verhältnis des l. Schwefels zum Gesamtschwefel bezeichnet der Vf. als Konzentration des Schwefels. Es wird der Einflufs der Temperatur des Schmelzbades, der Erhitzungsdauer der flüssigen Schmelze u. der Überkaltungsdauer auf die Konzentration des l. Schwefels und damit auf den E. des Gesamtschwefels diskutiert. Ähnliche Erwägungen werden in Betreff der Umwandlungstemperatur und der Umwandlungsgeschwindigkeit des monoklinen Schwefels in rhombischen u. des rhombischen in monoklinen Schwefel angestellt. Auch dieser Umwandlungspunkt ist ebenso wie der E. keine absolut konstante Gröfse, sondern abhängig von der Temperatur, bei welcher der monokline, resp. der rhombische Schwefel durch Berührung mit einem Krystall aus der überkalteten M. gebildet worden ist, von der Zeit, während welcher die Schwefelvarietäten bei der Temperatur ihrer Entstehung oder ihrer Umwandlung geblieben waren, sowie von zahlreichen anderen Umständen. Monokliner Schwefel, der lange Zeit unterhalb des Umwandlungspunktes aufbewahrt worden ist, bildet eine neue Art von normalem Schwefel, dessen Umwandlungsgeschwindigkeit eine andere ist, als die, welche man unter sonst gleichen Bedingungen beobachtet, wenn man vom normalen rhombischen Schwefel ausgeht. Die theoretischen Folgerungen finden sämtlich in den Beobachtungen von GERNEZ Bestätigung. (Z. physik. Ch. **23**. 193—266. 29/6). BODL.

G. Tammann, *Über die Erstarrungsgeschwindigkeit.* GERNEZ hat bei überkalteten Schmelzen von Schwefel und Phosphor beobachtet, dafs die Geschwindigkeit, mit der die Grenzschicht zwischen Krystallen und Fl. von der Impfstelle aus in einem Rohr fortschreitet, die Erstarrungsgeschwindigkeit; dem Grade der Unterkühlung proportional wächst. Auf Veranlassung des Vf. hat FRIEDLÄNDER die Erstarrungsge-

schwindigkeit von Salol, Benzoësäureanhydrid, Benzophenon, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Hydrozimmts. u. Azobenzol gemessen. Er fand, daſs bei einer Unterkühlung bis zu 15° die Erstarrungsgeschwindigkeit der Unterkühlung proportional wächst, daſs sie aber bei einer Unterkühlung von 15—30° vom Grade der Unterkühlung unabhängig ist. Die Abhängigkeit von der Unterkühlungstemperatur bei geringer Unterkühlung erklärt der Vf. dadurch, daſs die Substanzen nicht ganz rein sind, und daſs die ausgeschiedenen Krystalle um so reiner sind, je geringer die Unterkühlung ist. Bei starker Unterkühlung lagern sich die fremden Beimengungen in die feste Substanz ein, so daſs diese homogen erstarrt, und keine Änderung der Erstarrungsgeschwindigkeit bei weiter fortschreitender Unterkühlung eintritt. Beim Benzophenon ergab sich, daſs, je reiner dasselbe ist, die Unterkühlung, von welcher an konstante Erstarrungsgeschwindigkeit eintritt, um so geringer ist.

Wenn die bei der Krystallisation frei werdende Wärme nicht mehr ausreicht, um die unterkühlte Fl. auf den F. zu erwärmen, so muſs bei weiterer Unterkühlung die Erstarrungsgeschwindigkeit abnehmen. Die Grenze der Unterkühlung, von welcher an die Erstarrungsgeschwindigkeit wieder abnimmt, ist gegeben, wenn der Unterschied zwischen F. und Badtemperatur gleich ist dem Quotienten zwischen Schmelzwärme und spezifischer Wärme des festen Stoffes. Krystalle von Benzophenon wachsen in einer auf —40° unterkühlten Schmelze von Benzophenon nicht weiter; bei —35° findet ein Wachstum mit geringer Geschwindigkeit statt. Für Phosphor, der auf 0° unterkühlt ist, ist die Erstarrungsgeschwindigkeit nur $^1/_{100}$ der Erstarrungsgeschwindigkeit des auf +24° unterkühlten Phosphors. (Vgl. hierzu: Duhem, Z. phys. Ch. **23**. 193; C. **97**. II. 249). (Z. phys. Ch. **23**. 326—28. 29/3). Bodl.

C. Schall und **W. van Rijn**, *Über Reibungen von Lösungen in Glycerin.* Es wurde experimentell ermittelt, welchen Einfluſs Zusätze von W., Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton zu Glycerin auf dessen Zähigkeit ausüben. Es ergab sich, daſs gewisse Forderungen der Jäger'schen Theorie über den Zusammenhang der Zähigkeitserniedrigung mit der Gefrierpunktserniedrigung bei diesen Legg. genauer erfüllt sind, als bei den von Jäger untersuchten wss. Legg. von anorganischen Elektrolyten. (Z. phys. Ch. **23**. 329—48. 29/6. Zürich. Physik.-Chem. Lab.) Bodl.

Hugo Schiff, *Über den Einfluſs des Wassers auf die Löslichkeit einiger Verbindungen in Äther.* Im Anschluſs an die Beobachtungen von Bödtker (Z. phys. Ch. **22**. 511; C. **97**. II. 11) erinnert der Vf. an seine frühere Mitteilung über das *Phloretin* (Liebig's Ann. **229**. 371 [1885]). W. l. nur 0,12‰ Phloretin, wasserfreier Ä. 4‰, Ä., welcher 1% W. enthält, l. aber 50‰ Phloretin. (Z. phys. Ch. **23**. 355—56. 29/6. Florenz). Bodländer.

Meyer Wilderman, *Experimentelle Bestätigung der Van't Hoff'schen Konstanten in sehr verdünnten Lösungen.* Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde an Legg. von Rohrzucker, A., Harnstoff, Aceton, Anilin, Phenol, Dextrose, Resorcin, Maltose u. Milchzucker möglichst genau bestimmt. Es ergaben sich nur kleine Abweichungen von der Van't Hoff'schen Konstante 1,87. (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 139—40. [30/6.*].) Bodländer.

Anorganische Chemie.

W. Carleton Williams, *Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure.* Nach einer Übersicht über die wichtigsten Unterss., welche den Gehalt unserer Atmosphäre an CO_2 im Laufe unseres Jahrhunderts feststellten, und aus welchen hervorgeht, daſs die Ergebnisse sehr weit auseinander gehen, berichtet Vf. über eigene Verss. Diese bezweckten: 1. die Gröſse der täglichen Schwankung der

CO_2-Menge an einem Orte. 2. den Unterschied zwischen Luft in einer Fabrikstadt u. in den Vorstädten und 3. den Einfluſs meteorologischer Bedingungen auf die Menge der CO_2 festzustellen. Hierzu wurde das Pettenkofer'sche Verf. mit einer kleinen Modifikation verwendet; letztere sollte gestatten, die trübe Barytlsg. zu filtrieren, ohne daſs sie der atmosph. CO_2 ausgesetzt wird. Die Pettenkofer'sche Flasche ist deshalb mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen; durch die eine Bohrung geht die Röhre eines Trichters, welcher in den Hals einer Glasglocke eingepaſst ist. Das eine Ende einer biegsamen Metallröhre ist in die zweite Durchbohrung des Stopfens eingesetzt, u. das andere Ende derselben paſst in einen kleinen Kork, welcher die obere Öffnung des Scheidetrichters verschlieſst. Die Glasglocke enthält ein kleines Becherglas, über dem ein Trichter angebracht ist, welcher mit einem Pfropfen gereinigten Asbests oder mit einem Papierfilter versehen ist. Die Luft in der Glocke wird durch Stäbchen von feuchtem, kaustischem Kali von CO_2 befreit. Die Titration geschieht mit Salzs. oder Salpeters. (1 ccm = 1 mg CO_2) und Phenolphtaleïn als Indikator. Da ferner Glas „auf seiner Oberfläche Baryt zu kondensieren vermag", wie vielfach gefunden wurde und zu bedeutenden Fehlern Veranlassung gab, so wählte Vf. solche Gläser, die durch Baryt nicht leicht angegriffen wurden.

142 Bestimmungen wurden ausgeführt mit Luft aus einem Garten in der Vorstadt von Sheffield ($1^1/_2$ engl. Meilen westsüdwestlich vom Mittelpunkte der Stadt); sie ergaben in 10 000 Teilen Luft 2,16—5,14 Vol. CO_2 (Mittel 3,266); sieben Bestimmungen bei Nebel lieferten im Mittel 3,94, 135 an nebelfreien Tagen durchschnittlich 3,24, 32 bei Schnee 3,58, 110 an schneefreien Tagen 3,24 Vol. $^0/_{000}$ CO_2. 22 Luftentnahmen im Zentrum von Sheffield ergaben 2,80—6,22, im Mittel 3,9 $^0/_{000}$ CO_2. Der mittlere CO_2-Gehalt in der Vorstadt Sheffield ist höher als in Paris, Dieppe u. Odessa, niedriger als in Gemploux, Dundee u. als im Zentrum von Sheffield selbst, das sehr reich an CO_2 ist. Nebel u. Schnee erzeugen ein deutliches Anwachsen des CO_2-Gehaltes, Regen dagegen keine merkliche Wirkung. Der CO_2-Gehalt erreichte sein Maximum bei SO- und O-Wind, sein Minimum bei W- und NO-Wind; er erreicht sein Maximum im Januar und fällt allmählich bis zum April ab. Er vermindert sich ferner bei steigender Temperatur, vermehrt sich bei sehr hohem u. sehr niedrigem Atmosphärendruck. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1450—56. 28/6. [4/6.]. Sheffield. Univ.-Coll.) Proskauer.

L. Franck, *Über ein diamantähnliches kohlenstoffreiches Siliciumcarbid.* Fluſseiſsen, zu dessen Herstellung Calciumcarbid als Reduktionsmittel verwendet worden war, wurde nach dem von Moissan angegebenen Verfahren gel., die SiO_2-Verbb. wurden mit Fluſss. zerstört, der Graphit nach Moissan abgetrennt u. der Rückstand mit Königswasser, Fluſss. und konz. Schwefels. gereinigt. Im Rückstand finden sich diamantähnliche, teils wasserblaue, teils gelbe bis grünliche Krystalle mit D. 3,10—3,30, welche Rubin ritzen, aber das polarisierte Licht beeinflussen. Die Analyse ergab 14,34% Si u. 84,95% C, hiernach liegt ein Siliciumcarbid vor, das alle Eigenschaften des Diamants auch dessen Krystallform hat, aber doppelt bricht. Da es unwahrscheinlich war, daſs sich die Verb. in der verhältnismäſsig niedrigen Temperatur beim Eintragen des Calciumcarbids in das Eisen gebildet haben sollte, wurde ersteres untersucht und in der That das diamantähnliche, an C hochprozentige Siliciumcarbid vorgefunden. Nach den bei der Verwendung von kieselsäurereichem Graphit zur Calciumcarbiddarst. gewonnenen Erfahrungen, glaubt der Vf., daſs das Calciumcarbid um so mehr Siliciumcarbid enthält, je kieselsäurereicher das zur Darstellung des ersteren verwendete Material war. (Stahl u. Eisen **17**. 485. 16/6.) Hazard.

Jos. W. Richards, *Die Reduzierbarkeit der Thonerde auf thermochemischer Grundlage.* Für die Reduktion von Al_2O_3 zu Al sind zwei Wege möglich, der direkte

u. der indirekte. Unter letzterem ist die Überführung von Al_2O_3 in eine leichter zu behandelnde Verb. u. Reduktion der letzteren verstanden. Abgesehen von der Elektrizität giebt es nur wenige direkt reduzierende Agenzien. Na wirkt bei keiner Temperatur auf Al_2O_3, da Na_2O eine viel schwächere Verb. wie Al_2O_3 ist:

$$3Na_2 + 3O = 3Na_2O + 299280 \text{ W.-E.}$$

Wird aber Al_2O_3 in ein O-reiches Salz verwandelt, so werden dessen Affinitäten schwächer, die reduzierende Kraft des Na dagegen gröfser. Cl u. C zusammen zers. Al_2O_3, wobei $AlCl_3$ und CO entstehen. Die Rk. verläuft leicht bei heller Rotglut exothermisch, u. es bilden sich nur gasförmige Prodd. $AlCl_3$ wird nun leicht durch Na, auch durch Mg reduziert. — Läfst man CS_2 über weifsglühendes Al_2O_3 streichen, so bilden sich Al_2S_3 u. COS. Trotz des grofsen Wärmezuschusses von 75350 W.-E. ist bei Weifsglut als der kritischen Temperatur und reichlicher Zufuhr von CS_2 die Rk. ausführbar. Nach thermochemischen Daten läfst sich Al_2S_3 durch Alkalimetalle, Ca, Ba, Sr u. Mg reduzieren, vorteilhafter aber elektrolysiert man das Alkalidoppelsulfid, das leicht schm. u. theoretisch < 1 Volt zur Zers. verlangt. Al_2O_3 läfst sich leicht in AlF_3 verwandeln, wozu selbst HF verwendet werden kann, da die Zers. von 6 Mol. HF-Gas bei 0° 222600 W.-E. verlangt, gegen welche man die B. von 3 Mol. W. mit der Wärme von 174300 W.-E. hat, die für die Rk. einen Überschufs von

$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O + 114650 \text{ W.-E.}$$

läfst. Die analoge Rk. mit HCl-Gas verläuft endothermisch mit ca. 30000 W.-E. und ist deshalb nicht ausführbar.

Direkte Reduktion. Nach der Theorie und nach der Praxis elektrischer Schmelzverss. steht es fest, dafs C bei 2000° Al_2O_3 zu reduzieren beginnt. H. Warren gelang es neuerdings, Al_2O_3 zu Al im H-Strome zu reduzieren. Al_2O_3 befand sich in einer Kalkröhre, die von aufsen mit einer Knallgasflamme erhitzt wurde. Die thermochemische Berechnung ergiebt für diese Reduktion 1790°, für die Reduktion mit C 1940°. — Es steht zu erwarten, dafs C_2H_2, dem eine negative Bildungswärme von 51500 W.-E. zukommt, weit kräftiger reduzierend wirken wird, als C und H allein, weil man nicht nur den Vorteil ihrer Zersetzungswärme geniefst, sondern C- und H-Atome bei der Zers. in statu nascenti hat. Thermochemisch berechnet sich die Reduktionstemperatur zu 1870°. (Journ. of the Franklin Inst. **1895**. April; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 204—7. 25/6. Ref. Kosmann.) Hefelmann.

Gerhard Krüss, *Zur Chemie des Thoriums. (Aus dem Nachlafs des Autors, herausgegeben von Wilh. Palmaer.)* Die von dem verstorbenen Vf. in seinen hinterlassenen Notizen vorgefundenen, die Chemie des Thoriums betreffenden Beobachtungen hat W. Palmaer experimentell ergänzt. — *Thoriumhydrat* wird am besten dargestellt, indem man das Sulfat im festen Zustande unter Rühren und Erwärmen mit Ammoniak behandelt, das abgeschiedene schwere Pulver mit verd. NH_3 kocht, dekantiert u. auswäscht. Auf diese Weise wird das Hydrat schwefelsäurefrei erhalten.

Thoriumchlorid, $ThCl_4 + 7H_2O$. Dieses Salz erhält man besten, indem man das mit A. und Ä. gewaschene Hydrat mit absol. A. aufschlämmt u. HCl-Gas einleitet. Beim Erkalten, resp. Verdunsten über Natron und Schwefels. scheidet sich $ThCl_4 + 7H_2O$ aus. Das Salz zerfliefst an der Luft und verwittert im Exsikkator unter Abgabe von H_2O u. auch von HCl. Ein wasserfreies Chlorid läfst sich nicht erhalten. In W. ist das Salz sehr l., in A. ll., Ä. fällt es zum Teil aus. Aus wasserhaltigem A. umkrystallisiert, entstehen die von Cleve beobachteten Nadeln von $ThCl_4 \cdot 11$ oder $12H_2O$. Krystallsystem: rhombisch.

Thoriumoxychlorid konnte durch Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids oder Hydrats im HCl- oder Cl-Strom nicht erhalten werden. (Z. anorg. Ch. **14**. 361 bis 366. 26/6. [19/3.].) Meyer.

Vernon J. Hall, *Eine Untersuchung über die Fällung des Eisenhydroxyds.* Es wurde geprüft, welche Mengen der Bestandteile der Lsg. mit dem Eisenhydroxyd mitgerissen werden, wenn dieses bei Ggw. oder Abwesenheit von Kaliumsulfat durch Ätzkali aus einer Lsg. von Ferrichlorid niedergeschlagen wird. Die Bestimmung der in der Kälte mitgerissenen Mengen erfolgte aus der Differenz des Gehaltes der vereinigten Lsgg. gegen den Gehalt der Filtrate. Wenn das Eisenchlorid mit der berechneten Menge Ätzkali oder einem Überschuſs bei Ggw. von Kaliumsulfat gefällt wird, so enthält der Nd. keine Schwefels. aber ziemlich viel Alkali. Wird eine zur Fällung ungenügende Menge Alkali benützt, so ist der Nd. frei von Alkali, enthält aber ziemlich viel Schwefels. Ähnliches ergab sich für das Chlor, wenn das Eisenchlorid bei Abwesenheit von Kaliumsulfat gefällt wird. Es folgt hieraus, daſs Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid nicht als solche durch Okklusion oder Adsorption mitgerissen werden. Da Ferrihydroxyd auch Schwefels. aufnimmt, wenn nach der bei Abwesenheit von Sulfaten vorgenommenen Fällung Kaliumsulfat zugesetzt wird, so ist die Ggw. von Schwefels. im Nd. nicht auf die B. basischer Salze zurückzuführen. Der Vf. glaubt, daſs das Eisenhydroxyd das Kali ebenso bindet wie die Thonerde, und daſs es dem Sulfat oder Chlorid das Kali teilweise chemisch entziehen könne. Nur sei die Kaliumeisenhydroxydverb. unl., während das Kaliumaluminat l. ist. (Amer. Chem. J. **19**. 512—25. Juni. Evanston, Ill.) Bodländer.

Theodor Harth, *Über Quecksilberhalogendoppelverbindungen.* Vf. hat zunächst, um die Kenntnis der von Bonsdorff zuerst dargestellten Quecksilberhalogendoppelsalze zu vervollständigen, die Doppelsalze $CuCl_2 \cdot HgCl_2$, kurze Nadeln von grünlichblauer Farbe, und $ZnCl_2 \cdot HgCl_2$, weiſse, fettige Schuppen, sowie $2LiCl \cdot HgCl_2$, lange, hygroskopische Nadeln dargestellt. Mit Strontiumchlorid wurden nur Gemenge erhalten. Das Hauptthema der Abhandlung bezieht sich auf das Studium der Umsetzung in Lösungsgemischen, in denen folgende Salze im angegebenen Verhältnis enthalten sind:

1. $HgCl_2 \cdot 2KBr$	4. $Hg(CN)_2 \cdot 2KCl$
2. $HgBr_2 \cdot 2KCl$	5. $HgBr_2 \cdot 2KCN$
3. $HgCl_2 \cdot 2KCN$	6. $Hg(CN)_2 \cdot 2KBr$.

Zu diesem Zweck wurden die gemischten Lsgg. dieser Salze mit Ä. oder auch mit Bzl. ausgeschüttelt, in welchem sich die Quecksilberhalogensalze lösen, und der Ätherrückstand analysiert.

1. $HgCl_2$ und $2KBr$. In die äther. Lsg. ging die Gesamtmenge des Quecksilbers als $HgBr_2$ über; die Ausschüttelungen wurden nach 1, nach 6 u. nach 24 Stdn. wiederholt, immer mit demselben Resultat. Die Umsetzung vollzog sich demnach sofort vollständig. — 2. $HgBr_2$ u. $2KCl$. Auch hier wird durch Ä. und Bzl. die Gesamtmenge des $HgBr_2$ ausgeschüttelt. Also keine Umsetzung. — 3. $HgCl_2$ u. $2KCN$. In die äther. Lsg. ging die Gesamtmenge des Hg als $Hg(CN)_2$ über (Ausschüttelungen sofort, nach 1, 6 und 24 Stunden.) — 4. $Hg(CN)_2$ u. $2KCl$. Auch hier wurde das Hg als $Hg(CN)_2$ herausgelöst. — 5. $HgBr_2$ u. $2KCN$. Das Hg ging als $Hg(CN)_2$ in Lsg. — 6. $Hg(CN)_2$ u. $2KBr$. Ebenso wie in 5. — Ferner wurden Verss. ausgeführt mit: 7. HgJ_2 u. $2KCl$. HgJ_2 ging in die äther. Lsg. über. — 8. HgJ_2 u. $2KBr$ (wie unter 7.). — 9. HgJ_2 u. $2KCN$. Hier ging die Gesamtmenge des Hg als $Hg(CN)_2$ in Lsg.

Die angeführten Umsetzungen, resp. Nichtumsetzungen finden ihre Erklärung auch thermochemisch, wie Vf. ausführt.

II. Salze. Vf. hat zum Schluſs die Doppelsalze, welche den angewandten Lösungsgemischen entsprachen, als solche dargestellt und analysiert, indem er das Alkalisalz in wenig W. l., die berechnete Menge Hg-Salz zusetzte und bei gelinder Wärme zur

Krystallisation eindampfte. *Quecksilberbromidchlorkalium*, $HgBr_2 \cdot 2KCl$, aus $HgCl_2$ und KBr. Lange, seidenglänzende Nadeln, zers. sich beim Lösen in W. Dasselbe Salz wurde aus $HgBr_2$ und KCl erhalten. Die Ausschüttelung der wss. Lsg. des Salzes mit Ä. ergab, daſs in demselben nur $HgBr_2$ neben KCl enthalten ist. — *Quecksilbercyanidchlorkalium*, $Hg(CN)_2 \cdot 2KCl$, aus $HgCl_2$ und KCN. Glänzende, weiſse Schuppen; in W. ll. Die Ausschüttelung der wss. Lsg. mit Ä. ergab auch hier wieder, daſs in dem Salz nur $Hg(CN)_2$ neben KCl enthalten ist. Dasselbe Salz wurde aus $Hg(CN)_2$ und KCl erhalten. — *Quecksilbercyanidbromkalium*, $Hg(CN)_2 \cdot 2KBr$, aus $HgBr_2$ und KCN. Weiſse, glänzende, in W. ll. Schuppen. Die Ausschüttelung ergab nur $Hg(CN)_2$. Das aus $Hg(CN)_2$ und KBr dargestellte Doppelsalz ist identisch mit obigem.

Verss., aus der Leitfähigkeit mit der Doppelverb. Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen, scheiterten daran, daſs die Hg-Verbb. sehr schwer dissociieren, so daſs die Doppelsalze kaum höhere Leitfähigkeitszahlen ergaben, als die Legg. der Kaliumhaloide allein. (Z. anorg. Ch. **14**. 323—53. 26/6. Würzburg. Technol. Inst. d. Univ.)

Meyer.

E. Mulder, *Über ein Peroxynitrat des Silbers.* (Dritte Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 235; C. **97**. I. 222.) Durch seine ausführlichen Verss. kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Die schwarze Silberverbindung zersetzt sich bei einer relativ niedrigen Temperatur; bei zwei Versuchsreihen wurde einmal die Abspaltung von 5O, dann die Abspaltung von 2O erprobt. Es scheint, daſs Spuren von W. merklich die Schnelligkeit der Zersetzung beeinflussen. Die Abspaltung von 2O wurde versucht, um die der Gleichung:

$$AgNO_5 = 2O + AgNO_3$$

entsprechende Umsetzung auszuführen. Der Rückstand gab in der That an W. Silbernitrat ab; ungelöst blieb Ag_2O_2.

Die Strukturformel $3Ag_2O_2 \cdot AgNO_5$ scheint durch die erhaltenen Resultate gestützt zu sein, indessen dürften weitere Vers. nicht überflüssig sein.

Die Silberperoxyde von Berthelot und Malvern sind Körper anderer Art. Vf. nimmt die Existenz einer Verb. $AgNO_4$, welche mit $AgNO_5$ verbunden ist, an. Die freien SS. wären HNO_4 und HNO_5. Das Silberoxydul Ag_2O hat dieselbe graphitartige Farbe wie das Silberdioxyd, ist aber beständiger wie das letztere u. wird erst über 300° zersetzt. Der Name Peroxynitrat des Silbers ist noch gebraucht worden, scheint indessen nicht mehr am Platz zu sein, in Anbetracht der erweiterten Kenntnis dieser Verb. Die Unters. wird fortgesetzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 57—112. 24/6. [17/3.] Utrecht.)

Fromm.

C. H. J. Warden, *Trennung von Kupfernitrat und Silbernitrat.* Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daſs starke Salpeters. Silbernitrat aus konz. wss. Lsg. ausfällt. Diese Erfahrung wird von dem Calcutta Medical Depôt bei der Fabrikation des Höllensteins angewandt, wie Vf. mitteilt.

Das verarbeitete Silber enthält stets Kupfer. Nach seiner Auflösung in Salpeters. und der Abscheidung des Goldes wird soviel als möglich Höllenstein auskrystallisiert und schlieſslich die blaue Mutterlauge zur Trockne verdampft. Der trockene Salzrest wird dann gepulvert, auf einen mit einem Asbestpfropfen verstopften Glastrichter gebracht u. mit starker Salpeters. von 1,42 perkoliert. Diese löst alles Kupfernitrat und läſst das Silbernitrat völlig weiſs zurück. Nur ein wenig davon geht in Lsg. Die S. kann selbstverständlich durch Dest. wieder gewonnen und das geringe Quantum gelösten Silbers etwa durch Kochsalz ausgefällt werden, um, wenn sich genügendes Chlorid angesammelt hat, irgendwie reduziert zu werden. Beim Krystallisieren von Silbersalpeter kam es sonst vor, daſs eine allzu stark kupfer-

haltende Lauge nicht genügend reines Silbersalz anschiefsen liefs. Ein solches blaues Silbernitrat wanderte sonst zur Münze zurück. Nach Einführung der oben beschriebenen Methode ist das nicht mehr nötig. (Pharm. J. Transact. **1897.** 61; Pharm. Centr.-H. **38.** 437. Juli). Arendt.

J. B. Senderens, *Fällung von Kupferchlorid durch Aluminium. Antwort auf die Bemerkungen von Tommasi.* Auf die Prioritätsreklamation von Tommasi (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 440; C. **97.** I. 1198) erwidert Vf., dafs Cossa's Verss. aus dem Jahre 1870 doch noch früher liegen, als die Tommasi's, u. dafs die Entw. von H u. B. von Thonerde bereits 1854 von Sainte-Claire Deville bei der Einw. von Al auf Lsgg. von Aluminiumchlorid beobachtet worden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 584—85. 20/6.) Hesse.

Léon Franck, *Über Cyanstickstofftitan in einem Hochofenprodukte.* Vf. hat Cyanstickstofftitan aus einem Hochofen untersucht. Glänzende, kupferrote z. T. mikroskopische Würfel D. 5,28. In starker Hitze unschmelzbar. Sd. H_2SO_4 u. HNO_3, lösten die Verb. nicht auf. Beim Glühen mit Wasserdampf entsteht Blaus., NH_3 u. H unter Zurücklassung von TiO_2. — HNO_3 u. HF gemischt lösten die Verb., es blieb ein kleiner Rückstand, der mit einem oxydierenden Gemisch (nach Berthelot und Moissan) behandelt, eine kleine Menge eines Körpers vom D. 3,1 bis 3,4 hinterliefs. Derselbe ritzt Rubin und verbrennt im Sauerstoffstrom, charakterisiert sich also dadurch als krystallisierter Kohlenstoff. Die zurückbleibende Asche bestand aus mikroskopischen braunroten bis gelblich-violetten Krystallsplittern, welche nur in HF l. waren, also wahrscheinlich aus Rutil bestanden. (Chem.-Ztg. **21.** 520. 30/6. Esch a. d. Alz.). Meyer.

A. Cossa, *Über die Konstitution der Platosemiamminverbindungen.* Vf. hatte gezeigt, dafs das von ihm entdeckte Isomere des Magnus'schen Salzes, welches durch fortgesetzte Einw. einer konz. sd. Lsg. von Ammoniumnitrat auf das grüne Magnus'sche Salz (Platosodiamminchloroplatinit) erhalten wurde, weder mit dem Platosamminchlorid, noch mit dem Platososemidiamminchlorid identisch war, wie man bis dahin glaubte. Das neue Isomere entstand aus der Vereinigung von 1 Mol. Platosodiamminchlorid mit 2 Mol. des Chlorids einer neuen Platinbase, die nur 1 Mol. NH_3 enthielt, und für welche Vf. den Namen Platososemiammin und für die analoge Platiniverb. den Namen Platinosemiammin vorschlug. In Anlehnung an die Blomstrand'sche Hypothese drückte Vf. die Zus. des neuen Isomeren und der Doppelchloride des Platososemiammins und Kaliums durch die Formeln:

$$2Pt(NH_3)Cl_2 \cdot Pt(NH_3)_4Cl_2; \quad Pt(NH_3)Cl_2 \cdot KCl; \quad Pt(NH_3)Cl_4 \cdot KCl$$

aus. Die Existenz von basischen Platinverbb., welche ein einziges Molekül NH_3 enthalten, und welche das noch fehlende Glied der progressiven Reihe:

$$PtCl_2; \quad PtCl_2(NH_3); \quad PtCl_2(NH_3)_2; \quad PtCl_2(NH_3)_3; \quad PtCl_2(NH_3)_4$$

darstellen, wurde dann durch die Darst. der ein einziges Molekül Pyridin oder Äthylamin enthaltenden analogen Verbb. bestätigt. Mit der vorliegenden Abhandlung bezweckt Vf. zu beweisen, dafs die von ihm befolgte Blomstrand'sche Theorie besser als die Werner'sche (oder die von Klason) den Komplex der Eigenschaften der von ihm gefundenen neuen Platinverbb. erklärt, und dafs dem Radikal dieser neuen Verbb. eine basische Funktion zukommt, was mit den Anschauungen Werner's nicht übereinstimmt. Allerdings liefs sich das freie Chlorid $PtNH_3Cl_2$ nicht darstellen, dagegen gelang es das Sulfocyanat der neuen Basen zu erhalten, wenn man zu einer konz. Lsg. des Doppelchlorids von Platososemiammin u. Kalium eine konz. Lsg. der molekular doppelten Menge von KCNS zufügte. Die Zus. des Salzes ist $Pt(NH_3)(SCN)_2$.

Seine Bildung wäre bei Annahme eines sauren Radikals $Pt(NH_3)Cl_2$ nicht denkbar. (Z. anorg. Ch. **14**. 367—73. 26/6. [28/3.].) MEYER.

H. Bäckström, *Krystallform des Iridiumtetramintrichlorids.* Hexagonal, u. zwar rhomboedrisch mit a : c = 1 : 0,644 97. Die Krystalle weisen {11$\bar{2}$0}, {10$\bar{1}$1} u. {01$\bar{1}$2}, sind nach der Vertikalaxe prismatisch, während an den Enden beide Rhomboeder, bald das eine, bald das andere vorherrschend auftreten. Die Doppelbrechung ist positiv. (Z. Krystall **28**. 212—13. 16/6. Stockholm.) HAZARD.

Organische Chemie.

A. P. N. Franchimont, *Über den Schmelzpunkt organischer Substanzen.* Durch eine grofse Reihe von FF., welche in Tabellen zusammengefafst sind, kommt Vf. zu einigen allgemeinen Regeln. Vf. nimmt an, dafs Wasserstoff nicht durch Sauerstoff oder Stickstoff allein ersetzt wird, sondern, dafs in solchen Fällen eine tiefgehende Veränderung des Moleküls statthat, etwa in der Form desselben, welche einen Einflufs auf den F. ausübt. Die Gesetze, welche sich wahrscheinlich ableiten lassen, sind die folgenden:

Der F. einer organ. Verb. steigt, wenn 2 an ein Kohlenstoffatom gekettete Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt werden.

Der F. einer organ. Verb. steigt, wenn ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt wird. Der F. einer organ. Verb. steigt, wenn ein Wasserstoffatom durch NH_2 ersetzt wird. Der F. einer organ. Verb. steigt, wenn 3 an ein Kohlenstoffatom gekettete Wasserstoffatome durch Stickstoff ersetzt werden. Der F. einer organ. Verb. sinkt, wenn ein an Sauerstoff gekettetes Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt wird. Der F. einer organ. Verb. sinkt, wenn ein Wasserstoffatom der Gruppe NH_2 durch Methyl ersetzt wird. Der F. einer organ. Verb. sinkt, wenn ein an Kohlenstoff gekettetes Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt wird. Vf. bespricht noch des weiteren die Verhältnisse beim Eintritt einer CH_2-Gruppe, ferner beim Eintritt von Chlor und warnt davor, seinen Schlüssen allzuviel Wert beizumessen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 126—61. 24/6.) FROMM.

R. Chavastelon, *Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat.* Vf. hat die Einw. von Acetylen auf $AgNO_3$ in wss., alkoh. und ammoniakalischer Lsg. studiert. — I. Einw. eines Acetylenstromes auf ein bestimmtes Volum einer wss., titrierten $AgNO_3$-Lsg. Die bei diesen Verss. gemachten Beobachtungen, welche Vf. genau beschreibt, führen zu der Annahme, dafs die Rk. nach einer der beiden Gleichungen:

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 \cdot AgNO_3 + 2HNO_3$$
$$(C_2H_2)_2 + 3AgNO_3 = (C_2HAg)_2AgNO_3 + 2HNO_3$$

verläuft, so dafs also ein bestimmtes Quantum HNO_3 durch die Einw. von 1 oder 2 Mol. C_2H_2 in Freiheit gesetzt wird.

II. Einw. eines bestimmten Volums Acetylen auf ein bekanntes Gewicht einer wss., titrierten $AgNO_3$-Lsg. Bei diesen Verss. wurde festgestellt, dafs 1 Mol. Acetylen auf 3 Mol. $AgNO_3$ einwirkt, indem das Gas 2 Mol. $AgNO_3$ zers. u. 1 Mol. $AgNO_3$ addiert unter B. der Verb. $C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$. Eine alkoh. Lsg. ergiebt die gleichen Resultate. Bei längerer Einw. von Acetylen auf diese Verb. wird $AgNO_3$ abgespalten, u. bildet sich die Verb. C_2Ag_2. Diese Verb. entsteht auch bei Einw. von Acetylen auf eine ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1364—66. [14/6.*].) HESSE.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von Nickel auf Äthylen. Synthese des Äthans.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 616; C. **97**. I. 801) beschriebene Unters. wurde fortgesetzt und bei eingehender Prüfung der Rk. gefunden, dafs die entstehenden Gase ein Gemenge von Äthan, Methan und H sind, daneben wurde ein Geruch nach PAe. konstatiert, wodurch die Ggw. geringer Mengen höherer Methan-KW-stoffe angezeigt wird. Bei verschiedenen Temperaturen entstehen verschieden zusammengesetzte Gemische. Die Unters. der Gemische auf Ggw. von H geschah in folgender Weise: Entweder wurde das Gas durch eine lange Kupferoxydschicht, welche auf 220—250° erhitzt wurde, geleitet, wobei nur H zurückgehalten wird, oder das Gas wurde mit absol. A. behandelt, wodurch Methan u. Äthan leichter gel. wird, als das H. Bei niederen Temperaturen bildet sich wenig H, bei 325° wird ein Gemisch von 10% H, 30% Methan und 60% Äthan erhalten. Der Gehalt an Äthan vermindert sich mit wechselnder Temperatur schnell, unterhalb Rotglut sind nur noch Spuren vorhanden. — Die durch Einw. von Ni auf Acetylen erzeugten Rkk. sind also folgende:

$$3C_2H_4 = C_2 + 2C_2H_6 \text{ (bei } 325^0\text{)}.$$

Bei dieser Temperatur zers. sich das Äthan aber bereits nach der Gleichung:

$$2C_2H_6 = 3CH_4 + C,$$

und das entstehende Methan wird langsam in C und H gespalten. Es wurde direkt festgestellt, dafs Äthan in Ggw. von Ni bei 325° unter Volumvermehrung zers. wird. Auch wurde die langsame Zers. des Methans besonders bei Temperaturen über 390° konstatiert.

Synthese des Äthans. Beim Leiten eines Gemenges von gleichen Volumen Äthylen und H über frisch reduziertes, mäfsig erhitztes Ni (30—45° genügen) wird Temperaturerhöhung und B. von *Äthan* konstatiert. Um reines Äthan darzustellen, läfst man das Gasgemenge über eine längere, auf 150° erhitzte Schicht Ni und die sich entwickelnden Gase durch Br u. Waschflaschen mit KOH streichen. Das dann erhaltene Gas ist reines Äthan. Mit einigen Gramm Ni kann die Operation mehrere Stunden lang dauern, das Ni bleibt dabei fast unverändert. Eine ähnliche Synthese des Äthans ist von Wilde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 353; C. **74**. 292) mittels Platinschwarz bewirkt worden. Diese Rk. beginnt schon in der Kälte, hört aber bald auf und kann zur kontinuierlichen Darst. von Äthan nicht verwendet werden. — Reduziertes Cu, Fe, Co können zu dieser Synthese nicht benutzt werden, es bildet sich wahrscheinlich eine spezifische, intermediäre Verb. von Ni u. Acetylen. — Es gelang nicht, durch eine ähnliche Rk. an Acetylen W. oder NH_3 anzulagern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1358—61. [14/6.*].) Hesse.

Thomas Gray, *Die isomeren Dibromäthylene.* Es wurde versucht, die dem bekannten s-Dibromäthylen stereoisomere Verb. darzustellen. Geprüft wurde die Reduktion von Tribromäthan mit Natriumäthylat, die Vereinigung von Acetylen mit Brom, die Reduktion von Acetylentetrabromid und die Addition von Bromwasserstoff zu Bromacetylen. Bei der ersten Rk. glaubte Tawildarow (Liebig's Ann. **176**. 22. [1875].) neben dem as. Dibromäthylen, $CH_2{=}CBr_2$, eine bei 157° sd. Fl. der Formel $C_2H_2Br_2$ erhalten zu haben. Der Vf. bestätigt die Beobachtung von Michael (Amer. Chem. J. **5**. 192. [1883].), dafs als einziges Prod. der Rk. bei wechselnden Konzentrationen nur das as. Dibromäthylen, $CH_2{=}CBr_2$, auftritt. Wahrscheinlich hat während der Dest. eine Oxydation zu Bromacetylbromid stattgefunden, welche den Irrtum von Tawildarow verursachte. In den drei anderen Rkk. entsteht immer nur das nämliche *s-Dibromäthylen*, CHBr : CHBr, Kp. 110°. Die B. dieser Substanz nach der vierten Methode u. die wahrscheinliche Unbeständigkeit der Cis-Modifikation, welche nach der zweiten Rk. hätte entstehen sollen, führen zu dem Schlufs, dafs das

bisher bekannte s-Dibromäthylen die Formel $\begin{matrix} H\cdot C\cdot Br \\ \| \\ Br\cdot C\cdot H \end{matrix}$ besitzt. (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 140. [3/6.*].) BODLÄNDER.

Charles F. Mabery, *Die Bestandteile des Petroleums von Pennsylvanien, Ohio und Canada zwischen 150° und 220°.* Die Unters. wurde in der Absicht unternommen, eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob in den nordamerikanischen Petroleumarten die Hauptmengen der KW-stoffe die Formel C_nH_{2n+2} besitzen oder die Formel C_nH_{2n}. Die letztere Formel war namentlich durch WARREN den KW-stoffen des nordamerikanischen Petroleums zugeschrieben worden. Dafs die KW-stoffe des nordamerikanischen Petroleums keine Naphtene sind, geht schon daraus hervor, dafs sie durchweg geringeres D. besitzen, als die Naphtene aus russischem Petroleum. Zur vollständigen Isolierung reiner Verbb. genügt auch die sorgfältigste Fraktionierung nicht. Es ist nötig, durch Behandlung mit konz. oder rauchender Schwefels., sowie mit Schwefels. und Salpeters. die aromatischen KW-stoffe zu entfernen, die gleichen Kp. besitzen, aber D. erhöhen. Weil die Entfernung der letzten Spuren der Naphtene nicht leicht gelingt, haben die aus Petroleum abgeschiedenen KW-stoffe oft etwas höheres D., als die reinen Verbb. von gleichem Kp. Abgesehen von zwei KW-stoffen vom Kp. 196° und 216° aus canadischem Petroleum, sind alle hier untersuchten KW-stoffe aus nordamerikanischem Petroleum Verbb. der Formel C_nH_{2n+2}. Durch Untersuchung der Prodd., die bei der Behandlung der Destillate mit Schwefels. und Salpeters. entstehen, ergab sich die Ggw. kleiner Mengen von *Mesitylen*, *Cumol*, *Pseudocumol*, *Cymol*, *Isocymol*, *Durol* u. *Isodurol* im nordamerikanischen Petroleum. Diese Stoffe werden durch die technische Reinigung mit konz. Schwefels. nicht aus dem Petroleum entfernt; hierbei werden wahrscheinlich nur die im Rohpetroleum enthaltenen ungesättigten KW-stoffe entfernt.

Das pennsylvanische Petroleum enthält zwischen Kp. 150° u. 220° hauptsächlich ein Dekan, Kp. 163—164°, ein Dekan, Kp. 173—174° (wahrscheinlich Normaldekan), ein Hendekan, Kp. 196—197°, und ein Dodekan, Kp. 214—216°. Das *Dekan*, Kp. 163°, hat D^{20}. 0,7479; seine Formel $C_{10}H_{22}$ wurde durch Analysen, Bestimmung der DD. und der Gefrierpunktserniedrigung von Bzl. sichergestellt. Bei Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht giebt es ein *Monochlordekan*, $C_{10}H_{21}Cl$, Kp_{80}. 125—130°, D^{20}. 0,8914, und ein *Dichlordekan*, $C_{10}H_{20}Cl_2$, D^{20}. 1,0187. Das *Dekan*, Kp. 173—174°, hat D^{20}. 0,7467, die der Formel $C_{10}H_{22}$ entsprechende Zus. und DD. und giebt ein *Monochlordekan*, $C_{10}H_{21}Cl$, Kp_{80}. 130—140°, D^{20}. 0,8874, sowie ein *Dichlordekan*, $C_{10}H_{20}Cl_2$, Kp_{80}. 170—171°, Kp_{747}. 235—240°, D^{20}. 1,0126. Das *Hendekan*, $C_{11}H_{24}$, hat D^{20}. 0,7581, Kp. 196—197°, und giebt die berechnete Gefrierpunktserniedrigung. Mit Chlor giebt es ein *Monochlorhendekan*, $C_{11}H_{23}Cl$, D^{20}. 0,8721, Kp_{80}. 145—150°, und eine kleine Menge einer Dichlorverb. Das *Dodekan*, $C_{12}H_{26}$, hat D^{20}. 0,7684, Kp_{760}. 214—216°, giebt die berechnete Gefrierpunktserniedrigung u. bildet mit Chlor ein *Monochlordodekan*, D^{20}. 0,8919, Kp_{80}. 142—153°, Kp_{760}. 230 bis 235° unter Zers.

Das Petroleum aus dem Trentonkalk von Ohio enthält die nämlichen vier KW-stoffe, wie das pennsylvanische Petroleum. Vor der durchgreifenden Reinigung der Fraktionen mit Schwefels. und Salpeters. ist D. höher, weil die Beimengung aromatischer KW-stoffe eine gröfsere ist. Noch reicher an aromatischen KW-stoffen ist das canadische Petroleum aus dem Corniferous Limestone (Unterstes Mitteldevon) von Petrolia. Es enthält, ebenso wie die beiden anderen Petroleumsorten, die Dekane Kp. 163—164° und Kp. 173—174°. Dagegen sind zwei höher sd. KW-stoffe des canadischen Petroleums Glieder einer anderen Reihe. Es sind dies die *Kohlenwasserstoffe* $C_{11}H_{22}$ und $C_{12}H_{24}$. Die Verb. $C_{11}H_{22}$ hat D^{20}. 0,7729 u. Kp_{760}.

196—197°. Sie ist kein Glied der Äthylenreihe, da sie mit rauchender Schwefels. oder mit Halogenen keine Additionsverb. giebt. Wegen des niedrigen D. kann die Verb. auch nicht zu den Naphtenen gerechnet werden, von denen ein von MARKOWNIKOFF und OGLOBINE aus russischem Petroleum isoliertes Glied vom Kp. 196 bis 197°, D^{20}. 0,8010, besitzt. Wahrscheinlich ist der KW-stoff $C_{11}H_{22}$ identisch mit der Verb., welcher PELOUZE und CAHOURS die Formel $C_{12}H_{26}$ zuschrieben. Bei der Chlorierung gab die Verb. $C_{11}H_{22}$ ein *Monochlorid*, $C_{11}H_{21}Cl$, D^{20}. 0,8882, Kp_{760}. 220 bis 228°. Der KW-stoff $C_{12}H_{24}$ hat D^{20}. 0,7854, Kp_{745}. 212—214°, u. giebt mit Chlor ein *Monochlorderivat*, $C_{12}H_{23}Cl$, D^{20}. 0,8960, Kp_{30}. 160—170°.

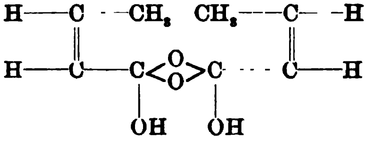
Der KW-stoff, Kp. 173,5°, scheint mit dem von LACHOWICZ (LIEBIG's Ann. **220**. 179) durch die Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Normaloktyljodid u. Jodäthyl, sowie mit dem von KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1695) durch Erhitzung von Caprins. mit einem Gemisch von Jodwasserstoff und Phosphorpentachlorid dargestellten *Normaldekan*, D^0. 0,7456, Kp_{760}. 173°, identisch zu sein. Das Dekan, Kp. 163°, ist wahrscheinlich *Diisoamyl*, identisch mit dem Prod., das WURTZ aus Isoamyljodid und Natrium erhielt. Das Hendekan aus dem amerikanischem Petroleum ist wahrscheinlich *Normalhendekan*, da seine Eigenschaften denen der Verb. ähnlich sind, die KRAFFT aus dem Aldehyd Rautenol erhielt. Das Dodekan hat wahrscheinlich gleichfalls die normale Struktur u. ist identisch mit dem von KRAFFT aus Laurins. erhaltenen Prod. (Amer. Chem. J. **19**. 419—82. Juni. Case School of Applied Science.) BODLÄNDER.

Charles F. Mabery und **Edward J. Hudson**, *Brechungsvermögen der in vorstehender Arbeit beschriebenen Kohlenwasserstoffe und Chlorderivate.* Mit Hilfe des PULFRICH'schen Refraktometers wurden für die nur durch Fraktionierung getrennten u. für die durch Salpeters. u. Schwefels. gereinigten Fraktionen die Brechungsindizes bestimmt. Für die gereinigten KW-stoffe und Chlorderivate aus pennsylvanischem Petroleum wurden folgende Werte ermittelt: *Dekan*, Kp. 163°, 1,4083, *Dekan*, Kp. 173,5°, 1,4093, *Hendekan*, Kp. 196°, 1,4158, *Dodekan*, Kp. 216,0°, 1,4209, Verbindung $C_{10}H_{21}Cl$ aus dem Dekan Kp. 163° 1,4424, Verb. $C_{10}H_{21}Cl$ aus dem Dekan Kp. 174° 1,4445, Verb. $C_{11}H_{23}Cl$ 1,4433, Verb. $C_{12}H_{25}Cl$ 1,4456, Verb. $C_{10}H_{20}Cl_2$ aus dem Dekan Kp. 163° 1,4639, Verb. $C_{10}H_{20}Cl_2$ aus dem Dekan Kp. 174° 1,4604, Verb. $C_{12}H_{24}Cl_2$ 1,4650. Die Verb. $C_{11}H_{22}$ aus kanadischem Petroleum hat den Brechungsindex 1,4219, ihr Monochlorderivat 1,4461; die Verb. $C_{12}H_{24}$ aus canadischem Petroleum hat den Brechungsindex 1,4212, ihr Monochlorderivat 1,4521 und ihr Dichlorderivat 1,4747. (Amer. Chem. J. **19**. 482—85. Juni.) BODLÄNDER.

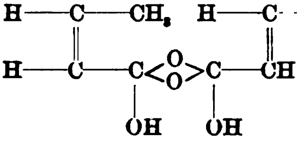
Johannes Wislicenus, *Über die Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlicht.* Durch Spuren von Brom werden labile Verbb., wie Isokrotons. (F. +15,4—15,5°), Angelikas. und Maleïns., wenn man sie, in W. oder CS_2 gel., dem direkten Sonnenlichte aussetzt, in wenigen Minuten fast quantitativ in die stabilen Modifikationen: Krotons., Tiglins. u. Fumars. umgelagert. Im zerstreuten Tageslicht verläuft diese Umwandlung bedeutend langsamer, durch Jod auch im Sonnenlicht so gut wie gar nicht. (Ber. Kgl. Sächs. Ges. Wiss. **1895**. 489—93. 29/7. Leipzig. I. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) RASSOW.

Johannes Wislicenus, *Über reine Isokrotonsäure.* Die gewöhnlich als Isokrotons. bezeichnete flüssige S. (aus β-Chlorisokrotonsäure durch Natriumamalgam gewonnen) ist nicht rein, sondern ein Gemisch von ungefähr gleichen Mengen Krotons. und Isokrotons. Die Trennungsverss. von FITTIG und KOCHS (LIEBIG's Ann. **268**. 15; C. **92**. I. 927) durch Dest. im Vakuum und von MICHAEL und SCHULTHEIS (J. pr. Chem. [2.] **46**. 245; C. **92**. II. 864) durch die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze haben nicht zum Ziel geführt. Die Trennung gelingt, wenn man rohe

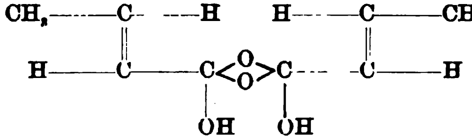
Isokrotons. in das Natriumsalz verwandelt, mit dem 15-fachen Gewicht A. behandelt, vom Nd. (ca. 50 %, der Salzmasse) abfiltriert, die Lsg. zur Hälfte eindampft, wieder abfiltriert (10 % bleiben zurück), das Filtrat mit Ä. fällt (10 %) und das äth.-alkoh. Filtrat zur Trockne verdampft u. mit Salzs. zerlegt. Durch häufiges Krystallisieren aus wenig Petrolpentan gewinnt man dann reine *Isokrotonsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Lange Nadeln oder Prismen; $D^{15}{}_4$. 1,0312; F. 15,45—15,5°; Kp. 169—169,3°; l. in 2,5 Tln. W. Natriumsalz, haardünne Nadeln, l. in 13,5 Tln. A. (99½ %ig.) bei 12,7°, l. in 9 Tln. A. (98 %ig.) bei 11°. Kaliumsalz, schimmernde Blättchen aus A. $(C_4H_5O_2)_2Ba + H_2O$, Tafeln. $(C_4H_5)_2Ca + 3H_2O$, zolllange Prismen. — Da sich die Zwischenfraktionen von der Trennung der Natriumsalze nicht ohne weiteres in Krotons. und Isokrotons. trennen lassen, sondern erst nach erneuter Dest., nimmt Vf. an, daſs sie nicht einfach Gemische sind, sondern chemische Verbb. nach Art der polymeren Essigs., und daſs sich die käuflichen Isokrotons. aus ungefähr gleichen Teilen folgender Verbb. zusammensetzt:



Feste Krotonsäure, F. 72°.



Ölförmige, bei —15° nicht erstarrende Mischsäure.



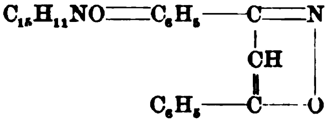
Isokrotonsäure, F. 15,5°.

(Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1895**. II. 1. 78—80. [19/9.*]; ausführlicher in Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich **41**. 270—93. Leipzig. I. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.) RASSOW.

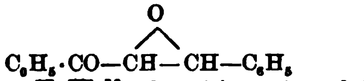
Johannes Wislicenus, *Über die Stereoisomeren der Strukturformel* $CH_3 \cdot CBr : CH \cdot CH_3$. Eine Wiederholung der Arbeiten von HÖLZ (LIEBIG's Ann. **250**. 230; C. **89**. I. 416) und von PUECKERT (LIEBIG's Ann. **250**. 240; C. **89**. II. 417), ausgeführt mit **Dr. Paul Schmidt**, gab folgende Resultate: 1. Pseudobutylendibromür, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, Kp. 158°, liefert mit Ätzkali *Monobrompseudobutylen*, $\begin{matrix} CH_3-C-Br \\ H-C-CH_3 \end{matrix}$, $D^{26}{}_4$. 1,3206; Kp. 92—93°. — 2. Bei wiederholter Dest. sinkt der Kp. auf 85—92°; die Zus. bleibt dieselbe. — 3. Dieselbe Erscheinung tritt beim Aufbewahren namentlich im Licht ein. — 4. Durch alkoh. Kali wird es bei 130—150° in KW-stoff, C_4H_6, übergeführt, bestehend aus *Krotonylen* (Dimethylacetylen), $CH_3 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp. 27,2—27,6°, mit ca. 1,5 % Äthylacetylen (abgeschieden als Ag-Verb. durch alkoh. Silbernitrat). — 5. Krotonylen (äthylacetylenfrei) addiert HBr unter B. von *Bromwasserstoffkrotonylen*, $\begin{matrix} CH_3-C-Br \\ CH_3-C-H \end{matrix}$; $D^{26}{}_4$. 1,3152; Kp. 83,5—84,5°. — 6. Die Zersetzbarkeit der reinen, frisch dargestellten, isomeren Monobromüre durch alkoh. Kalilsg. ist eine sehr verschiedene, das plansymmetrische Bromwasserstoffkrotonylen zers. sich ungleich schneller; bei längerem Stehen oder häufiger Dest. verschwindet der Unterschied im Kp. und in der Zersetzbarkeit; beide Verbb. werden

durch Spuren von HBr im Licht umgewandelt, so daſs ein Gleichgewichtszustand sich bildet, bei dem das Bromwasserstoffkrotonylen wesentlich überwiegt. Wird der bei der Rektifikation der Monobromüre sich stets abspaltende Bromwasserstoff durch geringe Mengen Alkali neutralisiert, dann findet die Umwandlung auch im Licht nicht statt. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1896**. II. 1. 89—93. [22/9.] Leipzig. I. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.) Rassow.

Johannes Wislicenus, *Die tautomeren Formen des Dibenzoylmethans.* 1890 hat Loewenheim (Dissert. Leipzig) aus *Benzylidenacetophenondibromür*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch sd. alkoh. Kali eine mit dem Dibenzoylmethan von Baeyer-Perkin-Claisen isomere Verb. $C_{15}H_{12}O_2$ gewonnen. Der F. der neuen Verb. ist 77,5—78° (F. des Dibenzoylmethans ist ebenfalls 77,5—78°), im übrigen unterscheidet sie sich durch Krystallform, Unlöslichkeit in wss. Alkalien und Ausbleiben der Rk. mit Fe_2Cl_6 in alkoh. Lsg. von Dibenzoylmethan. Durch SS. und Alkalien wird die neue Verb. in Dibenzoylmethan verwandelt, beide geben dasselbe Triphenylpyrazol und mit Hydroxylamin dasselbe *1-3-Diphenylisoxazol:*

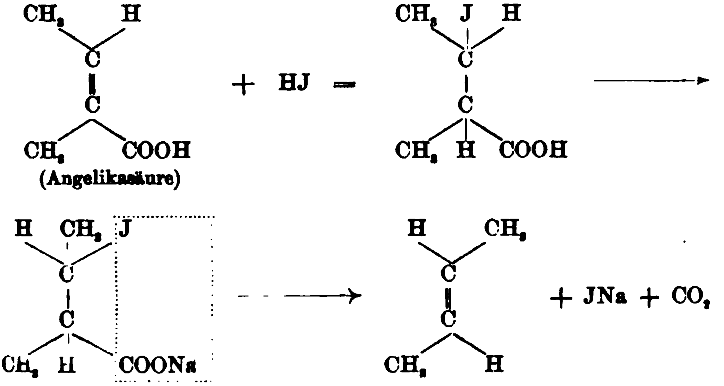


Die neue Verb. läſst sich nicht acetylieren, und wurde daher von Loewenheim für Phenylbenzoyläthylenoxyd:



gehalten. Durch eine neue Unters. (bearbeitet von **H. Wells**) hat sich ergeben, daſs die neue Verb. das *wahre Dibenzoylmethan*, $C_6H_5 \cdot CO—CH_2—CO \cdot C_6H_5$, ist, denn sie reagiert nicht mit Phenylpseudocyanat, während die alte Verb. von Baeyer-Perkin-Claisen *α-Oxybenzylidenacetophenon*, $C_6H_5—C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist, da es mit demselben Reagens ein *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO\ NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, lange, mkr. Nadeln, F. 181°, liefert. (Ber. Kgl. Sächs. Ges. Wiss. **1897**. 301—6. [1/3.] Leipzig. I. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) Rassow.

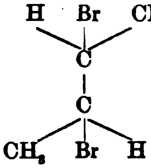
Johannes Wislicenus, *Die geometrisch isomeren Pseudobutylene.* Nach Verss. von **H. P. Talbot** und von **M. Henze** zersetzen sich die Natriumsalze der Hydrojodangelikas. und der Hydrojodtiglins. unter B. zweier geometrisch isomerer Pseudobutylene. *Hydrojodangelikasäure*, F. 59—60°; 100 Tle. PAe. lösen bei 20° 16,8 Tle. S.; 100 Tle. W. lösen bei 20° 1,49 Tle. S., liefert dabei *centrisch symmetrisches Pseudobutylen* nach dem Schema:



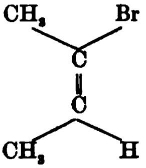
sehr leicht bewegliche und verdampfbare Fl.; Kp. 2,5°; addiert Brom unter B. des Pseudobutylendibromürs (I.) vom Kp. 161°, das durch HBr-Abspaltung in Brom-

wasserstoffkrotonylen (II.) übergeht, Kp. 85°, durch alkoh. Kali leicht in Krotonylen übergehend.

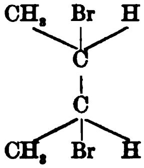
I.



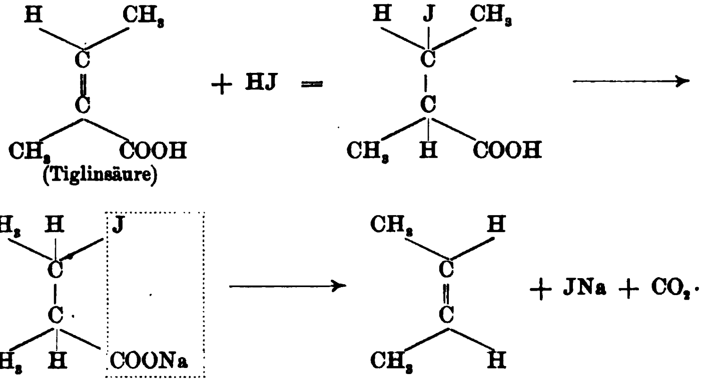
II.



III.



Hydrojodtiglinsäure. F. 86—87°; 100 Tle. PAe. lösen bei 20° 2,9 Tle. S.; 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,64 Tle. S.; liefert das lange bekannte *plansymmetrische Pseudobutylen* nach dem Schema:



Ebenfalls eine leicht bewegliche und flüchtige Fl., Kp. +1—1,5°, addiert leicht Brom zu Pseudobutylendibromür (III.), Kp. 158°, das durch alkoh. Kali übergeht in das Monobrompseudobutylen vom Kp. 93,5°, $\begin{matrix} H{-}C{-}CH_3 \\ CH_2{-}CBr \end{matrix}$, welches durch KOH in reinem, frisch bereitetem Zustande nur schwierig und langsam zu Krotonylen umgewandelt wird. (BSa. **1897**. 307—14. [23/4.] Leipzig. I. Univ.-Lab.; Sep. v. V.)

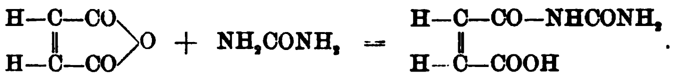
RASSOW.

Frederick L. Dunlap und **Isaac K. Phelps**, *Die Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid.* Wie DUNLAP (Amer. Chem. J. **18**. 332; C. **96**. I. 1166) mitgeteilt hat, entstehen bei der Einw. von Harnstoff auf die Anhydride der zweibasischen SS. Imide unter intermediärer B. eines Additionsprod., welches dann CO_2 und NH_3 abspaltet:

$$R{<}{\substack{CO\\CO}}{>}O + NH_2CONH_2 = R{<}{\substack{CONHCONH_2\\COOH}}$$

$$R{<}{\substack{CONHCONH_2\\COOH}} = R{<}{\substack{CO\\CO}}{>}NH + CO_2 + NH_3.$$

Insbesondere giebt Milchsäureanhydrid mit Harnstoff ein Additionsprodukt, die *Maleïnsäure.* Die S. entsteht, wenn man gleiche Moleküle Maleïnsäureanhydrid u. Harnstoff auf 100—105° erwärmt und aus A. umkrystallisiert:



Weiße Krystalle, F. 167,5—168° unter Zers., l. in h. W. und A., swl. in k. W. und A., unl. in Chlf., Bzl., Lg., CS_2, Aceton und Ä. Es gelang nicht, die Maleïns. in CO_2, NH_3 und das Maleïnsäureimid zu spalten. Nur eine kleine Menge von Krystallen vom F. 130,5° wurde beim Erhitzen der S. als Destillat erhalten; doch konnte die Zus. nicht festgestellt werden.

Nach der von Anschütz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3214; C. **88**. 94) angegebenen Methode wurde Maleïnsäureanhydrid mit aromatischen Aminen in Chloroformlösung vermischt, wobei Maleäminsäuren entstanden. *p-Tolylmaleäminsäure*, $H-C-CONHC_6H_4CH_3$ / $H-C-COOH$, bildet citronengelbe Nadeln, F. 201° unter Zers., ist ll. in Ä., Aceton und h. A., unl. in Bzl., Lg., CS_2, Chlf. und W. Die *o-Tolylmaleäminsäure* bildet dicke, hellgelbe Prismen, F. 117,5—118°, ist ll. in Aceton und A., wl. in Chlf., unl. in Lg., CS_2, Bzl., W. u. Ä. De *β-Naphtylmaleäminsäure*, $HC(:CH\cdot COOH)\cdot CONHC_{10}H_7$, bildet kleine, hellgelbe Nadeln, F. 200° unter Zers., l. in Aceton und A., unl. in Ä., CS_2, Chlf., Bzl., Lg. und W. (Amer. Chem. J. **19**. 492 bis 496. Juni. Yale Univ.) Bodländer.

E. Paternò und **C. Manuelli**, *Kryoskopische Studien mit den Acetylderivaten der Weinsäureester.* Vff. wollen versuchen, die Molekulargröße racemischer Verbb. auf kryoskopischem Wege zu bestimmen. Hierzu scheinen ihnen die *Diacetylderivate des Weinsäurediäthylesters* (nebenstehende Formel) geeignet. Die aktiven Verbb. schm. bei 67°, die racemische bei 50,5°. Eine Molekulargewichtsbestimmung der racemischen Verb. in der rechtsdrehenden als Lösungsmittel ergiebt zwar für die racemische Verb. die doppelte Molekulargröße. Dieser Wert ist indessen, wie Vff. selbst bemerken, nicht maßgebend, denn vorausgesetzt, daß die racemische Verb. in der Lsg. gespalten würde, so würde die Hälfte des Spaltungsprod. nur als geringe Vermehrung des Lösungsmittels, die andere Hälfte dagegen nur als gelöste Substanz wirken. Demnach ist die Depression eine halbe, und der daraus berechnete Wert der doppelte, auch wenn die Verb. gespalten wird. In Benzollsg. zeigt auch die racemische Verb. ebenso wie die rechtsdrehende nur einfaches Molekulargewicht. Durch Bestimmung verschiedener Verbb. in dem rechtsdrehenden Ester als Lösungsmittel ermitteln Vff. für diesen die molekulare Erniedrigung im Mittel zu 133,2. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 401—5. 20/6.) Fromm.

$CO_2C_2H_5$
$CHOC_2H_3O$
$CHOC_2H_3O$
$CO_2C_2H_5$

Arthur H. E. Kettner, *Über die Isomeren der Pyrocinchonsäure.* Im Gegensatz zu der Behauptung Delisle's stellt Vf. fest, daß die *Pyrocinchonsäure* (I.) (oder deren Anhydrid, F. 95°) beim Erwärmen mit NaOH in die isomeren Säuren, *Dimethylfumarsäure (β-Methylmesakonsäure)* (II.) und *Methylitakonsäure* (III.), über-

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_2
$C\cdot COOH$	$C\cdot COOH$	$C\cdot COOH$
$C\cdot COOH$	$COOH\cdot C$	$HC\cdot COOH$
CH_3	CH_3	CH_3

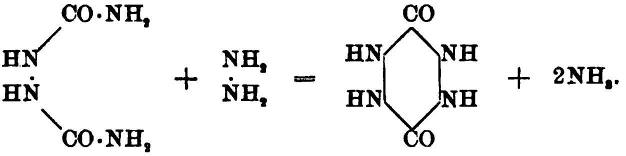
geht. Hierbei tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der von der Konzentration der angewendeten NaOH abhängig ist. Die *Dimethylfumarsäure* (II.) ist wl. in k. W., ihre Erdalkalisalze dagegen ll. in W., sie schm. bei 239—240°, wird bei der trockenen Dest. zum Teil in Pyrocinchonsäureanhydrid, durch Acetylchlorid unter Druck oder durch Brom im Sonnenlicht ganz in Pyrocinchonsäureanhydrid verwandelt. Die Di-

methylfumars. liefert **kein** eigenes Anhydrid u. wird durch Kochen mit NaOH zum Teil in die isomeren SS. übergeführt. Die *Methylitakonsäure* (III.), ll. in W., F. 150 bis 151°, bildet in W. wl. Erdalkalisalze, wird gleichfalls durch Erhitzen in das Anhydrid der Pyrocinchons., durch Acetylchlorid aber in ihr **eigenes** Anhydrid verwandelt. Das *Anhydrid der Methylitakonsäure*, Krystallblättchen aus CS_2, F. 62 bis 63°, wird durch W. in die Methylitakonsäure, durch Erhitzen in Pyrocinchonsäureanhydrid verwandelt. Durch Kochen mit NaOH wird die Methylitakons. teilweise in die isomeren SS. verwandelt, mit Brom liefert sie ein Dibromid, $C_6H_8O_4Br_2$, F. 153°, aber kein Pyrocinchonsäureanhydrid. Alle drei isomeren SS. (I., II. u. III.) liefern bei der Reduktion dieselben beiden symmetrischen Dimethylbernsteinss. (Diss. 1—58. Straßburg 1897. Sep. vom Vf.) FROMM.

A. Purgotti, *Einwirkung des Hydrazodicarbonamids auf Hydrazinsulfat.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Harnstoff hat PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2358; C. **87**. 1285) das Phenylurazol dargestellt, welches SKINNER und RUHEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3372; C. **88**. 248) auch aus Biuret und Phenylhydrazin erhalten haben. Später hat PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1219; C. **88**. 791) auch das o- und p-Tolylurazol dargestellt und durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids auf 160° unter Entw. von NH_3 eine Verb. $C_7H_6N_2O$ dargestellt. Letzterer Verb. hat derselbe Autor später den Namen *Diphenylurazin* und auf Grund weiterer Studien (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2329; C. **88**. 1115) die Formel I. zugeschrieben. PELLIZZARI hat dann (Gaz. chim. ital. **24**. I. 499; C. **94**. II. 168 u. 341) durch Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Harnstoff neben Hydrazodicarbonamid Urazol selbst erhalten. Die letztere Verb. entsteht nach demselben Autor auch aus Biuret und Hydrazin:

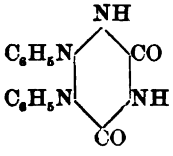
$$HN<^{CO\cdot NH_2}_{CO\cdot NH_2} + \begin{matrix} NH_2 \\ \dot{N}H_2 \end{matrix} = HN<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot \dot{N}H} + NH_3.$$

Vf. führt nur eine der letzteren analoge Rk. unter Zugrundelegung des Hydrazodicarbonamids nach der folgenden Gleichung aus:

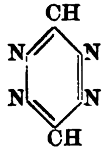


Das bei dieser Rk. entstehende Prod. ist ein Derivat des bisher noch nicht bekannten α-Tetrazins (II.), von dem einige Derivate bereits durch RUHEMANN, durch PELLIZZARI und durch PINNER bekannt sind. In Anlehnung an den Namen des Diphenylurazins (I.) nennt Vf. die neue Verb. *p-Urazin* oder *p-Diketohexahydrotetrazin.*

I.



II.



Fein gepulvertes Hydrazinsulfat wird mit Hydrazodicarbonamid gemischt, auf 210—215° erhitzt; es entwickelt sich NH_3 und H_2S. Dem Endprod. entzieht W. die neue Verb., F. 266—267°, monokline Krystalle (a : b : c = 1,159 : 1 : ?), unl. in

A., wl. in sd. Essigs. Das p-Urazin liefert bei der Molekulargewichtsbestimmung den berechneten Wert, ist schwach sauer, giebt mit H_2SO_4 und HNO_3 violettrote, mit Eisenchlorid rote, mit Kaliumdichromat und H_2SO_4, mit Bromwasser, mit Chlorkalk keine Färbung, reduziert schon in der Kälte ammoniakal. Silbernitratlsg., nicht aber FEHLING'sche Lsg. Das p-Urazin verhält sich wie eine einbasische S. u. liefert das Silbersalz $C_2O_2N_4H_3Ag$, wl. in W., l. in NH_3. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 6. 415—20. 20/6. [5/6.].) FROMM.

J. Kramers, *Über die Mono- und Dimethyl-(3)-derivate des Acetylmethylhexylketons (2,4-Dekadions)*. CLAISEN u. EHRHARDT haben gezeigt, dafs die Acetylgruppe stets nur in die Methylgruppe des Methylpropylketons eintritt. Vf. suchte diesen Beweis auf die ganze homologe Reihe auszudehnen und auf einem neuen Wege zu diesem Beweise zu kommen. Die Kondensation zwischen Methylhexylketon u. Essigester kann nach den folgenden zwei Gleichungen eintreten:

$$\text{I. } CH_3\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_{13} = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_{13} + C_2H_5OH.$$

$$\text{II. } CH_3\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_{11} = CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5OH.$$

Tritt sie nach Gleichung I. ein, so mufs das entstehende Prod. 2 durch Alkyl ersetzbare Wasserstoffatome haben, tritt die Umsetzung dagegen nach Gleichung II. ein, so kann nur ein solches Wasserstoffatom vorhanden sein. In der That bot die Einführung einer ersten Methylgruppe keine Schwierigkeiten, die Einführung einer zweiten Methylgruppe gelingt zwar schwerer, ist indessen durchzusetzen und entscheidet so für die Gleichung I.

Methylhexylketon, gelöst in Essigester, wird mit Natrium in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben zusammengebracht. Die Rk. mufs erst durch Kühlen gemäfsigt u. dann durch Erwärmen unterstützt werden. So entsteht *Dekadion-(2,4)*, F. —6°, Kp_{23}. 130—131°, D_{15}. 0,913, dessen Molekulargew. durch die Siedemethode in Chlf. bestimmt wird. Aus Natriumalkoholat, Jodmethyl und dem Dekadion entsteht auf dem Wasserbade *Methyl-3-dekadion-2,4*, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_{13}$, F. unter —40°, Kp_{23}. 143—144°, D_{15}. 0,916, dessen Molekulargewicht auf dieselbe Art bestimmt wurde. Die letzte Verb. kann mit Jodmethyl und Natriumalkoholat weiter methyliert werden u. liefert so *Dimethyl-3-dekadion-2,4*, $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_{13}$, F. unter —40°, Kp_{18}. 142,5—143,5°, D_{15}. 0,912. Das Monomethylderivat giebt, entgegen der Regel von CLAISEN un EHRHARDT, eine Kupferverb.; die Rk. mit Eisenchlorid verläuft normal. (Rec. trav. chim Pays-Bas **16**. 116—25. 24/6. Leiden. Univ.-Lab. f.organ. Chem.) FROMM.

W. Schmitz-Dumont, *Über Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. Über Reinigung des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffs und über eine Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs*. Vf. hat einige Verff., welche zur Best. des CS_2 dienen, einer kritischen Bearbeitung unterzogen. Am aussichtsreichsten erschienen zunächst für den vorliegenden Zweck diejenigen Methoden, welche sich auf die Überführung des CS_2 in Xanthogens. gründen. Verss. die Genauigkeit dieser Methoden für kleine Mengen von CS_2 durch direkte Oxydation der resultierenden Xanthogenatlsg. zu H_2SO_4 zu erhöhen, führten zur Anwendung von Kaliumpermanganat als geeignetes Oxydationsmittel. Aus einer Lsg. von xanthogens. Kali konnte in dieser Weise der Schwefel als $BaSO_4$ quantitativ abgeschieden werden. Versuchte man jedoch, analog den praktisch vorliegenden Verhältnissen geringe u. gröfsere Mengen von CS_2 in absol. A. durch Erwärmen mit überschüssigem KOH in xanthogens. Kali umzusetzen, so zeigte sich, dafs diese Umsetzung keine vollständige war. Dieselbe wird aber quantitativ, wenn man den CS_2-haltigen A. in eine Lsg. von Bleiacetat in 90°/₀ig. A., welcher mit überschüssiger alkoh. KOH versetzt ist, eingiefst. Der

Schwefel scheidet sich dann quantitativ als PbS aus. Dieses wurde mit Brom-Salpeters. in $PbSO_4$ übergeführt und die Natriumacetatlsg. des letzteren mit Chlorbarium gefällt. Das Resultat fällt ein wenig zu niedrig aus. — Ein schnellerer Weg zur Best. des CS_2 ergab sich bei Benutzung des von HERZOG eingeführten Prinzips, welches auf der Überführung des CS_2 in PbS und PbCNS durch Einw. von Bleizuckerlsg. u. mit NH_3 gesättigtem A. beruht. An Stelle des NH_3 wurde Anilin, an Stelle von Blei-, Silbersalz mit Erfolg angewandt:

$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S$$
$$H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O$$
$$CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = CO(C_6H_5NH)_2 + Ag_2S.$$

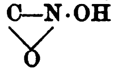
10 ccm der alkoh. CS_2-Lsg. werden mit 50 ccm alkoh. $AgNO_3$-Lsg. (5%ig.) und 5 ccm Anilin $^1/_2$ Stunde auf 50—60° erhitzt. Das sich schnell absetzende Ag_2S, welches etwas met. Ag enthält, wird auf Asbest abgesaugt, mit A. u. Ä. gewaschen und mit einem Gemisch von Na_2CO_3 und KNO_3 (1 : 2) im Platintiegel oxydiert. Die Schmelze wird unter Zusatz von HNO_3 in W. gel., die Lsg. filtriert, verd. und mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt. Dies Verf. giebt genaue Resultate zur Best. der CS_2 in A., sowohl als in CCl_4; auch der Gehalt von Gasen an CS_2 läßt sich auf diese Weise bequem ermitteln.

Die Methode von LIEBERMANN und SEYEWETZ, mittels welcher diese Autoren den CS_2-Gehalt in Bzl. ermittelten, und welche auf der Überführung in phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin beruht, erwies sich für den vorliegenden Zweck als unbrauchbar, da das genannte Salz in A. zu ll. ist.

Zur Reinigung des aus CS_2 dargestellten CCl_4 verfährt Vf. folgendermaßen: Etwa das anderthalbfache des zur Bindung von CS_2 erforderlichen KOH in etwa dem gleichen Gewicht W. gel. wird mit ca. 100 ccm A. auf 1 l CCl_4 zugesetzt und das auf 50—60° erwärmte Gemisch $^1/_2$ Stunde gut durchgeschüttelt. Man schwenkt nun zur Entfernung des Xanthogenats mit W. um, trennt die wss. Lsg. vom CCl_4 und wiederholt diesen Prozeß mit der halben Menge KOH noch zwei- oder dreimal. Zur gänzlichen Entfernung des A. wird mit 500 ccm W. pro Liter CCl_4 durchgeschüttelt, das abgeschiedene CCl_4 — am besten mit Natrium — entwässert u. zur sicheren Befreiung von C_2Cl_6 über etwas Paraffin destilliert. Kp_{751}. 74,5° (ganz im Dampf) Kp_{760}. 76,3°.

Schließlich teilt Vf. noch mit, daß beim Zugeben von Phenylhydrazin zu CCl_4 in der Kälte Nadeln der Zus. $(C_6H_5NHNH_2)_2HCl$, also eines basischen Chlorhydrates des *Phenylhydrazins* sich abscheiden, die beim Umkrystallisieren in normales Chlorhydrat übergehen. Wird das Gemisch von CCl_4 und Phenylhydrazin erwärmt, so entstehen beide Chlorhydrate zusammen. (Chem.-Ztg. **21**. 487—88. 23/6. 510—11. 26/6. Tharandt. Lab. der Kgl. Forstakademie.) MEYER.

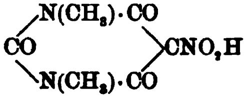
A. F. Holleman, *Über die Nitrobarbitursäure und die Dimethylnitrobarbitursäure.* Vf. hält die in der Überschrift genannten Verbb. für Isonitroverbb., u. zwar für solche, welche ausnahmsweise beständig sind. Vf. hat gezeigt, daß viele Isonitroverbb. in wss. Lsg. eine intensiv gelbe Farbe zeigen, u. dies scheint immer der Fall zu sein, wenn die Gruppe



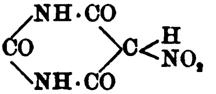
mit einem hinreichend negativen Radikal verknüpft ist. HANTZSCH und SCHULTZE haben gezeigt, daß die wss. Lsgg. wahrer Nitrokörper keine elektrische Leitfähigkeit, die der Isonitrokörper dagegen Leitfähigkeit besitzen. Nun liefert aber die Dimethylnitrobarbitursäure (I.) sehr gelbe wss. Lsgg. und besitzt große molekulare Leitfähigkeit. Die Nitrobarbitursäure (II.) hat drei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome. Ihre wss. Lsg. ist schwach ge-

färbt und besitzt grofse molekulare Leitfähigkeit. Setzt man zu der wss. Lsg. ein Äquivalent einer Base, so ändert sich die Farbe so gut wie garnicht. Das zweite Äquivalent einer Base dagegen ruft eine tiefgelbe Färbung hervor, welche das dritte Äquivalent einer Base nicht mehr verändert. Auch die Messungen der molekularen

I.



II.



Leitfähigkeit dieser S. in verd. Lsg. beim Zusatz einer Base sprechen sehr für die Vermutung des Vf.'s. Es ist bisher nicht gelungen, auf reinem chemischen Wege die Isoform dieser Verbb. nachzuweisen.

Die Dimethylnitrobarbiturs. schm. nach zweimaligem Fällen mit HCl bei 152° und zers. sich hierbei in Dimethylalloxan. Das Barytsalz der Nitrobarbiturs. wird im Gegensatz zu den Beobachtungen von Baeyer durch freie H_2SO_4 zersetzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 162—71. 24/6. [Mai]. Groningen. Univ.-Lab.) Fromm.

N. Zelinsky, *Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. VI. Über Isomerisation von Methylhexamethylen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 387; C. **97**. I. 637.) Das vom Vf. in Gemeinschaft mit Generosow als Methylhexamethylen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 729; C. **96**. I. 900) beschriebene, durch Einw. von HJ auf α-Methylhexamethylenalkohol erhaltenene Präparat scheint dem Kp. und D. nach kein reiner Körper gewesen zu sein. Vf. hat deshalb einen anderen Weg zur Darst. der genannten Verb. eingeschlagen, indem er als Ausgangsprod. das *β-Methylketohexamethylen* wählte. Setzt man *Pulegon* (50 g) zu dem noch h. Gemisch von 50 g konz. Schwefels. in 10 g W., und nach $^3/_4$, höchstens 1 Minute zu dem Reaktionsprod. W., destilliert mit Wasserdampf, trennt das übergehende Spaltungsprod. von dem wss. Anteil des Destillates und unterwirft es nochmals dem Wasserdampfstrom, so erhält man eine bis 168° übergehende, noch Aceton enthaltende Fraktion, eine bei 168—170° desillierende und eine bei 170—220° sd. Fraktion, letztere aus einem Gemisch von Keton und unverändertem Pulegon bestehend. Die letzte Fraktion giebt bei nochmaliger Behandlung mit konz. Schwefels. neue Mengen des bei 168—170° sd. Anteils, welcher das von Wallach durch Erhitzen von Pulegon mit W. bei 280° dargestellte β-Methylketohexamethylen (Liebig's Ann. **289**. 338; C. **96**. I. 492) vorstellt. Zur Reinigung wurde es in das *Oxim* übergeführt (Kp. 216—217°, F. 42—43°), und dieses mit verd. Schwefels. wieder zerlegt. Das reine β-Methylketohexamethylen sd. bei 168,5—169° C., $[\alpha]_D = +5° 11'$; es wurde in den zugehörigen *β-Methylhexamethylenalkohol* durch Na in wss.-äth. Lösung übergeführt, aus dem durch HJ das *Jodid*, Kp_{30-33}. 97—99°, Kp_{760}. 201—202°, und durch HBr das *Bromid*, Kp_8. 61,5—62°, $[\alpha]_D = +5,45°$, gebildet wurde.

Der β-Methylhexamethylenalkohol, bezw. sein Jodid, liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur (230—300°) Isomerisationsprodd. des Methylhexamethylens, so dafs auf diesem Wege ein einheitliches Prod. nicht erzielt werden konnte. Dagegen läfst sich die Isomerisation nach Möglichkeit ausschliefsen, sobald man das Bromid des β-Methylhexamethylenalkohols in alkoh. Lsg. durch Zn + HCl bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Der KW-stoff C_7H_{14}, Kp. 101°, ist gegen Bromdämpfe indifferent; DD. 3,56, D^{20}_4. 0,7694. Man erhält ihn auch durch Einw. von Bromaluminium auf das Jodid des A. in reinem Zustande. Verfasser ist dabei, die Einwirkung $AlBr_3$ auf andere Jodide der Polymethylenkohlenwasserstoffe zu studieren. Die B. des KW-stoffes C_7H_{14} vollzieht sich nach dem letzteren Verf.: 1. $AlBr_3 \cdot 3C_6H_{10}(CH_3)J = AlBr_3 \cdot 3C_6H_9(CH_3) + 3HJ$; 2. $3C_6H_{10}$

$(CH_3)J + 3HJ = 3C_6H_{11}(CH_3) + 3J_2$. Aus 26 g Jodid erhält man 3 g reinen KW-stoff. Die Rk. mit $AlBr_3$ bewirkt auch bei 100° keine Isomerisation im Sinne einer Veränderung des sechsgliedrigen Systems. Durch Einw. von Br und $AlBr_3$ bildet sich aus diesem KW-stoff sehr leicht ein Bromierungsprodukt, F. 281—282° (Pentabromtoluol). Das so gewonnene Methylhexamethylen ist identisch mit dem aus α-Methylpimelins. gewonnenen Prod. — Wie Dimethylpentamethylen wird das isomerisierte Methylhexamethylen von rauchender, NO-freier HNO_3 oxydiert, während das Methylhexamethylen (Kp. 101°) sich nur in der S. l. Dieses Verhalten ist schon früher vom Vf. als Unterscheidungsmerkmal zwischen fünf- und sechsgliedrigen Methylenringen erwähnt worden. — Auch das *1,3-Dimethylhexamethylen* unterliegt beim Erhitzen auf 300° mit HJ einer Isomerisation; der hierbei entstehende KW-stoff hat bei unveränderter, cyklischer Natur eine geringere D. und einen niedrigeren Kp., als das 1,3-Dimethylhexamethylen.

Alle bisher vom Vf. beschriebenen synthetischen Polymethylen-KW-stoffe besitzen eine relativ grofse Beständigkeit, indem die Reduktion nie bis zur Sprengung des Ringes hat geführt werden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1532—40. 28/6. [18/6.]. Chem. Univ.-Lab. Moskau.) PROSKAUER.

N. Zelinsky, *Über Semicarbazone cyklischer Ketone*. Vf. beschäftigt sich mit der Frage, ob die Möglichkeit von stereochemischen Isomerieverhältnissen bei den einfachsten, von ihm synthetisch gewonnenen cyklischen Verbb. vorliegen könne. Er wählte zur Beantwortung der Frage die krystallisierten Derivate, die durch Kondensation dieser Ketone mit Semicarbazid entstehen. Vf. hat folgende Ketone in Semicarbazone übergeführt (die FF. beziehen sich auf die dargest. Semicarbazone): Ketohexamethylen, F. 166—167°, β-Methylketopentamethylen, F. 184—185°, α-Methylketohexamethylen, F. 193—194°, Ketoheptamethylen (Suberon), F. 163—164°, α-α-Dimethylketopentamethylen (aus sym. α-Dimethyladipinsäure), F. 190—191°, und α-α-Diäthylketohexamethylen (aus sym. α-Diäthylpimelins.), F. 183—184°. Die B. dieser Semicarbazone erfolgt leicht bei Ggw. von Kaliumacetat. Neben obigen Semicarbazonen stellt Vf. noch zum Vergleich die von anderen Forschern gewonnenen auf und zeigt, dafs die gefundenen Unterschiede in den FF. doch so beträchtlich seien, dafs eine Unterscheidung möglich ist.

Die beiden *stereoisomeren Carbazone aus α-α-Dimethylketopentamethylen* wurden erhalten, indem die beiden stereoisomeren sym. Dimethyladipins. getrennt für sich zu den entsprechenden Ketonen verarbeitet wurden. — Die *stereoisomeren Semicarbazone des α-α-Dimethylketohexamethylens* gelang es mit Hilfe der Oxime zu trennen, welch' letztere sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol von einander isolieren liefsen (α-Oxim F. 118—119°, β-Oxim F. 63—67°); das α-Oxim lieferte das bei 183—184° schm. Semicarbazon, das β-Oxim das bei 197—198° schm. Weitere Mitteilungen über stereoisomere Ketone und ihre Derivate in der Penta- und Hexamethylenreihe folgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1541—44. 28/6. [18/6.] Chem. Univ.-Lab. Moskau.) PROSKAUER.

P. Freundler, *Über die Zersetzung der Erdalkalipyromukate durch Wärme*. Zur Darst. von Furfuramin ist nur die Methode anwendbar, das Furfuran und das erhaltene Nitroprod. zu reduzieren (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 419; C. **97**. I. 1023). Das Furfuran ist schwer darstellbar; es wurde durch Dest. des Bariumpyromukats bisher am besten dargestellt. Die Pyromucins. wird am besten nach folgender Methode dargestellt: 100 g Furfurol werden zu je 20 g mit je 60 g KOH + 800 ccm H_2O und einigen Eisstücken versetzt und dann je 900 g 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. zugefügt. Nach einigen Stunden wird zum Sieden erhitzt, filtriert, eingedampftes Filtrat mit HCl versetzt u. die S. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus 100 g Furfurol werden so 95 g Pyromucins., Kp. 230—232° (ca. 81% Ausbeute), gewonnen. — Im zweiten

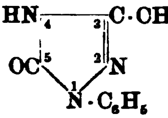
Teile seiner Arbeit spricht Vf. über die Zers. der Pyromukate (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1157; C. **97.** II. 25). In dieser Arbeit war nicht erwähnt worden, daſs bei der trockenen Dest. der Pyromukate auſser Furfuran, Kohlenoxyd und dem KW-stoff C_3H_4 auch noch 1—2% des Ketons $(C_4H_3O)_2CO$ entstehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 609—12. 20/6. [April.]. Paris. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

P. Freundler, *Über die Darstellung des Furfurans.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 613—14. 20/6. [Mai]. — C. **97.** II. 25.) HESSE.

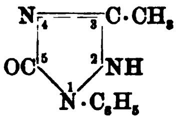
P. Freundler, *Über den Kohlenwasserstoff C_3H_4, welcher als Nebenprodukt bei der Zersetzung des Bariumpyromukats entsteht.* Das aus dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1157; C. **97.** II. 25) beschriebenen KW-stoff dargestellte Bromid, $C_3H_4Br_4$, ist vom Allentetrabromid verschieden. Es scheint daher, daſs der KW-stoff die Formel hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 614—16. 20/6. [Mai]. Paris. Fakultät der Wiss.) HESSE.

A. Andreocci, *Konstitution der Pyrodiazolone.* Vf. diskutiert auf Grund seiner eigenen Arbeiten sowohl, als auch der Arbeiten anderer Autoren die Konstitutionsformel der Pyrodiazolone und kommt dabei zu den folgenden Schlüssen: Das *Phenylmethylpyrodiazolon,* welches durch die Einw. von Phenylhydrazin auf Acetylurethan entsteht, kann den drei Formeln (I.) eines *Dihydro-4,5-phenyl-1-methyl-3-oxy-5-pyrodiazols-2,4* oder (II.) eines *Dihydro-2,5-phenyl-1-methyl-3-oxy-5-pyrodiazols-2,4* oder (III.) eines *Phenyl-1-methyl-3-oxyhydryl-5-pyrodiazols-2,4* entsprechen.

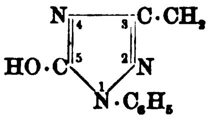
I.



II.

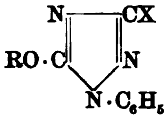


III.

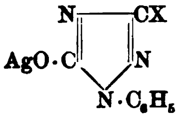


Eine ähnliche Möglichkeit wie für das Phenylmethylpyrodiazolon gilt für die *Phenylpyrodiazoloncarbonsäure* und für das *Phenylpyrodiazolon.* Die leicht hydrolysierbaren *Alkylpyrodiazolone-5* und das Silbersalz, von dem sie sich ableiten, entsprechen den Hydroxylformeln IV. und V. Die beständigeren Alkylpyrodiazolone

IV.

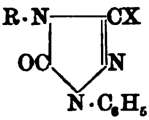


V.

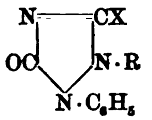


können durch die eine oder andere der Iminformeln (VI. oder VII.) ausgedrückt werden. Die Alkyloxy-3-triazole von CLEVE und G. JOUNG müssen, obwohl sie von Silbersalzen abgeleitet sind, der Formel VIII. entsprechen, weil sie beständig sind.

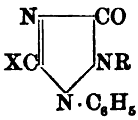
VI.



VII.



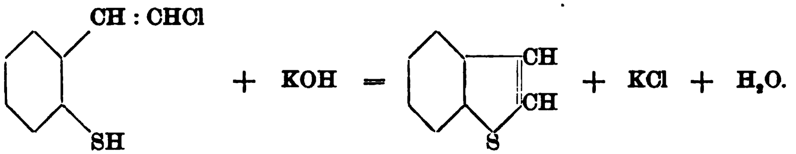
VIII.



Die Kalium- und Natriumsalze, von welchen sich die beständigen Alkylderivate ableiten, müssen wohl wie das Silbersalz der Hydroxylformel entsprechen, indem die R. der betreffenden Alkylderivate nicht von der Natur der verwendeten Metalle,

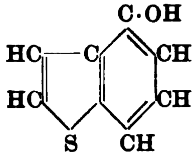
sondern von der Höhe der Temperatur u. der Dauer der Einw. abhängt. Vf. zieht für das Phenylmethylpyrodiazolon die Formel I. vor. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 378—86. 5/6.) Fromm.

Gust. Komppa, *Über Thionaphten oder Benzothiophen* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2968; C. **94**. I. 274). Bisher ist nur ein Derivat des Thionaphtens bekannt, nämlich das Oxythionaphten (I.), welches nur schwer zu erhalten ist. Vf. gewinnt das Thionaphten (II.) selbst im Verfolg seiner Cumaronsynthese nach der Gleichung:

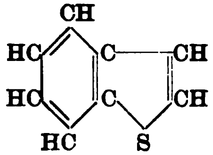


Das zu dieser Synthese nötige Thiophenol wird nach der Leuckardt'schen Synthese aus o-Amido-ω-chlorstyrol erhalten. Dasselbe Thionaphten haben auf demselben Wege Gattermann und Lockhart erhalten. Das Thionaphten, Blättchen, F. 30°, Kp. 220—221°, bildet ein Pikrat, F. 148,8—149°, addiert Brom nicht, wird aber durch Bromwasser substituiert unter B. von Dibromthionaphten (III.), F. 55,3°.

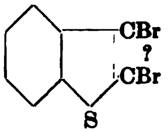
I.



II.



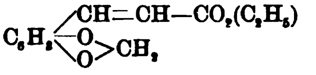
III.



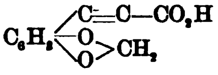
Neben dem Dibromid entsteht zuweilen Tribromthionaphten, $C_8H_3Br_3S$, F. 123°. Mit Jod u. gelbem Quecksilberoxyd wird eine geringe Menge gelber Nadeln, F. 135°, erhalten. Die Nitrierung des Thionaphtens gelingt nur schwer; in Eg.-Lsg. erhält man ein *Mononitrothionaphten*, $C_8H_5(NO)_2S$, F. 77°. (Acta societatis scientiarum fennicae **23**. 1—14. Mai. Helsingfors. Polytechn. Lab.; Sep. vom Vf.) Fromm.

S. Baude u. A. Reychler, *Über einige Derivate des Piperonals.* Aus Piperonal werden ähnliche Derivv. gewonnen, wie aus Anisaldehyd (S. 28). — *Methylendioxyzimmtsäureäthylester (Methylenkaffeesäureäthylester)* (I.) entsteht bei Einw. von Na auf ein Gemisch von Piperonal u. Essigester, gelbe Nadeln, F. 65—68°, Kp. 317° (partielle Zers.), l. in A. und Ä. — *Methylendioxyzimmtsäureäthylesterdibromid*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, Blättchen, F. 84°, l. in A. und Ä., unl. in PAe. — *Methylendioxyphenylpropiolsäure* (II.) wird durch

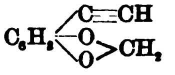
I.



II.



III.



mehrfache Behandlung von Methylendioxyzimmtsäureäthylesterdibromid mit alkoh. KOH erhalten, hellgelbe Nadeln, F. 166° (zers.). — *Methylendioxyphenylacetylen* (III.) bildet sich beim Kochen von Methylendioxyphenylpropiols. mit 3—4 Teilen Anilin, gelbes Öl von piperonalähnlichem Geruch, giebt in alkoh. Lsg. mit ammoniakal. Kupferchlorür und Silbernitrat Ndd., welche nicht explosiv sind, aber bei höherer Temperatur sich sehr heftig zersetzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 616—18. 20/6.) Hesse.

Hermann Weil, *Beiträge zur Kenntnis der Mesitylendiketone.* Vf. hat nach der Methode, welche V. MEYER und PAVIA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1413. 2564; C. **96**. II. 93. 1089) zur Darst. des Diacetylmesitylens, $C_6H\cdot(CH_3)_3{}^{1,3,5}\cdot(COCH_3)_2$, anwendeten, folgende Homologe des letzteren gewonnen: *Dipropionylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3\cdot(CO\cdot C_2H_5)_2$, blumenkohlartige, farbl. Krystalle aus Lg., F. 101—102°; Kp. (korr.) 327°. — *Di-n-butyrylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3\cdot(CO\cdot C_3H_7)_2$, Krystalle aus Ä., F. 36°, Kp_{18-20}. 195°, Kp_{760}. 338—339°. — *Di-i-butyrylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3\cdot[CO\cdot CH(CH_3)_2]_2$, sich bald dunkelfärbendes, gelbes Öl, Kp_{760}. 331—332°. — *Divalerylmesitylen*, $C_6H\cdot(CH_3)_3\cdot(CO\cdot C_4H_9)_2$, Krystalle, F. 55°, Kp_{18-20}. 210—211°. — *Diönanthylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3\cdot(CO\cdot C_6H_{13})_2$, gelbes Öl vom Kp_{18-20}. 255°, färbt sich bald dunkel. — Die Darst. gemischter Diketone gelang nicht; aus *Monoacetomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot(CO\cdot CH_3)$, und Propionylchlorid, $C_2H_5\cdot COCl$, entstand Dipropionylmesitylen (s. o.), und aus *Monopropionylmesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3\cdot(CO\cdot C_2H_5)$, u. Acetylchlorid, $CH_3\cdot COCl$, Diacetylmesitylen, $C_6H(CH_3)_3\cdot(CO\cdot CH_3)_2$ (l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1285—86. 14/6. [31/5.]. Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Hugo Eckenroth und **Georg Koerppen**, *Über einige Derivate des o-Benzoësäuresulfinids (Saccharin) II.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1048; C. **96**. I. 1164.) *Äthylen-di-o-benzoësäuresulfinid* (I.) bildet sich in gröfserer Menge, wenn man Saccharinnatrium mit Äthylenbromid und etwas A. mehrere Tage am Rückflufskühler kocht; das nebenher entstandene Bromäthylsaccharin entfernt man aus dem Reaktionsprod. durch Auskochen mit A. Dicke, glasglänzende Krystalle aus Eg., F. 245—246°, fast unl. in A., Ä., Bzl. — *Oxäthyl-o-benzoësäuresulfinid* (II.); aus dem Bromäthylsaccharin auf Zusatz von verd. NaOH. Nadeln aus A., F. 183°, sll. in A., Bzl., Eg. — *Methylen-di-o-benzoësäuresulfinid* (III.); beim Zusatz von 40%ig. Formaldehydlsg. zur Lsg. von Saccharin in 70%ig. Schwefels. u. Erwärmen auf 40°. Ausbeute sehr gering, da hauptsächlich s. sulfobenzoësaures Ammon, bezw. o-Sulfobenzoës.

I. $\left(C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2-\right)_2$

II. $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot OH$

III. $\left(C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N-\right)_2\cdot CH_2$

u. Ammonsulfat entstehen. Sechsseitige Tafeln, F. 290°, unl. — *Ameisensäureäthylester-o-benzoësäuresulfinid* (IV.); aus Saccharinnatrium und Chlorameisensäureester. Weifses, krystallinisches Pulver vom F. 136°, l. in A., Ä., unl. in W., wird beim längeren Kochen mit W. in Saccharin, CO_2 und A. gespalten. — *Essigsäuremethyl- und -äthylester-o-benzoësäuresulfinid* (V.); beim Kochen von Saccharinnatrium mit

IV. $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot CO_2C_2H_5$

V. $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot COO\cdot CH_3$, bez. (C_2H_5)

Chloressigsäuremethyl-, bezw. -äthylester. Weifse Krystalle, in W. unl., sonst ll., FF. 118 und 104°. — *Benzoyl-o-benzoësäuresulfinid* (VI.); molekulare Mengen $C_6H_5\cdot COCl$ und Saccharinnatrium werden in Rohr zwei Stunden auf 225° erhitzt; das Reaktionsprod. wird mit Ä., dann mit W. ausgekocht, der Rückstand aus A. umkrystallisiert. Derbe Nadeln, F. 165°, unl. in W., Ä., Bzl., wl. in h. A. — *Phenoxäthyl-o-benzoësäuresulfinid* (VII.); beim Schütteln von Saccharinnatrium mit β-Bromäthylphenyläther, $(BrCH_2\cdot CH_2)\cdot O\cdot C_6H_5$, u. 3-stündiges Erhitzen auf 250°. Glänzende Würfel aus viel h. A., F. 81—82°, unl. in W., k. A., l. in h. A., Bzl., Eg., giebt beim

VI. $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot COC_6H_5$

VII. $C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OC_6H_5$

Erhitzen mit Na-Alkoholat *Phenoxäthyl-o-amidosulfobenzoësäure* (VIII.) (glänzende Blättchen, F. 139°, unl. in W., sonst ll.), die beim mehrstündigen Erhitzen mit konz. HCl teilweise die Verb. VII. regeneriert, teilweise *salzsaures Phenoxäthylamin*, $C_6H_5\cdot O\cdot C_2H_4\cdot NH_2\cdot HCl$ (vgl. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** 3249; C. **90.** I. 264) liefert. — *Pikryl-o-benzoësäuresulfinid* (IX.); beim Erhitzen molekularer Mengen von Saccharinnatrium und Pikrylchlorid auf 220°. Glänzende, gelbe Würfel aus Eg.,

$$\text{VIII}\quad C_6H_4<^{COOH}_{SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OC_6H_5} \qquad \text{IX.}\quad C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$$

F. 262°, unl. in k. Eg., A., Bzl., wird von Na-Alkoholat oder HCl in Pikrins. u. Saccharin gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1265—69. 14/6. [31/5.]. Chem. Inst. Ludwigshafen.) STELZNER.

Rud. Wegscheider, *Über die Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin. s-Tribromanilin*, aus reinem Anilin nach den Angaben von SILBERSTEIN dargestellt, schm. bei 120—121°. Wird das Tribromanilin über die Diazoverb. in das Nitril der s-Tribrombenzoës. übergeführt, so sind die Ausbeuten bei langsamem Diazotieren etwas besser, als bei raschem Diazotieren. Das Nitril wird mit HCl bei 200—230° verseift und so *s-Tribrombenzoësäure*, F. 188—189°, l. in Soda, gewonnen. 1000 ccm W. lösen bei 100° 5,5 g der S., bei Zimmertemperatur 3,4 g derselben. Neben der s-Tribrombenzoës. enstehen alkaliunlösliche Teile. Diese sind zum Teil mit Wasserdämpfen flüchtig. Der nicht flüchtige Teil besteht aus einem dunklen Harze; die flüchtigen Anteile bestehen aus *Chlor-s-tribrombenzol*, Nadeln, wl. in A., F. 87—88°, wohl entstanden durch Einw. des intermediär gebildeten Kupferchlorürs auf die Diazoverb. und aus *s-Trichloranilin*, F. 76—77°. Das s-Trichloranilin wird gereinigt über sein HCl-Salz, welches durch HCl-Gas aus der Bzl.-Lsg. der Base gefällt wird und leicht dissociiert. Das Trichloranilin ist wohl durch die Einw. des Kupferchlorürs oder der Salzs. auf unangegriffenes Tribromanilin entstanden. (Monatshefte f. Chemie **18.** 217—22. 31/5. [6/5.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Ira Remsen und **G. W. Gray,** *Über die isomeren Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure.* Die Unterss. von REMSEN und seinen Schülern haben ergeben, dafs o-Sulfobenzoës. bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid zwei isomere Chloride giebt. Es wurde geprüft, ob das Gleiche für substituierte o-Sulfobenzoëss. gilt. p-Nitrotoluol wurde durch rauchende Schwefels. in p-Nitro-o-toluolsulfons. verwandelt, und diese wurde durch Kaliumpermanganat zu p-Nitro-o-sulfobenzoës. oxydiert. Deren saures Kaliumsalz (40 g) wurde mit 60 g Phosphorpentachlorid auf 150° erwärmt. Es entstanden zwei Chloride, die durch Behandlung mit Chlf. getrennt wurden. Das in Chlf. weniger l. s. Chlorid bildet 80—90% des Prod. Die Menge des as. Chlorids kann durch Erwärmung des sauren Salzes mit Phosphorpentachlorid auf dem W.-Bade bis auf 30% gesteigert werden. Das *as. p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(NO_2)<^{CCl_2}_{SO_2}>O$ ist in 200 Teilen PAe. l. u. krystallisiert daraus in dünnen, weifsen Nadeln oder langen, flachen Tafeln, F. 56—57°, sll. in Ä. und Chlf. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem von KASTLE (Amer. Chem. J. **11.** 180; C. **89.** II. 127) dargestellten Produkt. Das *s. p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(NO_2)<^{COCl}_{SO_2Cl}$, wird von Ammoniak weniger leicht angegriffen, als das as. Prod., und kann hierdurch, sowie durch Krystallisation aus Chlf. gereinigt werden. Schöne Krystalle, weniger l. in Chlf. und Ä., als das as. Chlorid, F. 94—95°. Durch h. W. werden beide Chloride zers. Bei Behandlung mit verd. Kalilauge werden beide in p-Nitro-o-sulfobenzoës. verwandelt.

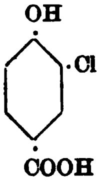
Mit Ammoniak giebt das s. Chlorid das *Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids*, $C_6H_3(NO_2)<{CO \atop SO_2}>NNH_4$, rechtwinklige Tafeln, die bei dem Kp. der Schwefelsäure noch nicht schm. und durch Salzsäure in das bei 209° schm. Sulfinid $C_6H_3(NO_2)<{CO \atop SO_2}>NH$ verwandelt werden. Das as. Chlorid giebt mit Ammoniak das *Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfonsäure*, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_3NH_4H_2O$, Nadeln. Von der p-Nitrocyanbenzolsulfons. wurden folgende Salze untersucht: Silbersalz, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_3Ag + H_2O$, dünne, lange, rechtwinklige Nadeln. Kaliumsalz, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_3K + 1^1/_2 H_2O$, schöne, farblose Nadeln. Bariumsalz, $(C_6H_3[CN][NO_2]SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, undeutliche Aggregate, ll. in k. W., verlieren $1^1/_2$ Moleküle W. über Schwefels. Calciumsalz, $(C_6H_3[CN][NO_2]SO_3)_2Ca + 7H_2O$, flache, längliche Tafeln, die drei Moleküle W. über Schwefels. verlieren, äufserst ll. in W. Magnesiumsalz, $(C_6H_3[CN][NO_2]SO_3)_2Mg \cdot 8H_2O$, Prismen, äufserst ll. in W., verlieren $3^1/_2$ Moleküle W. über Schwefels. Zinksalz, $(C_6H_3[CN][NO_2]SO_3)_2Zn + 7H_2O$, lange, prismatische Säulen, äufserst ll. in Wasser. Die freie *p-Nitrocyanbenzolsulfonsäure*, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_3H + H_2O$, bildet lange Prismen, die bei 145—150° im Krystallwasser schmelzen und bald wieder erstarren, l. in weniger als dem gleichen Gewicht W., giebt beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak ab und geht in p-Nitro-o-sulfobenzoësäure über. Das *p-Nitrocyanbenzolsulfochlorid*, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_2Cl$, entsteht durch Behandlung des Kaliumsalzes mit PCl_5 bei 140° u. bildet rechtwinklige, lange Prismen, F. 107—108°, l. in Chlf., Ä. und Bzl. Aus dem Chlorid wurde durch Behandlung mit Ammoniak das *p-Nitrocyanbenzolsulfonamid*, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_2NH_2$, dargestellt; kleine, rechtwinklige Krystalle, schm. noch nicht bei 270°. Aus dem Chlorid wurde durch Behandlung mit Anilin *p-Nitrocyanbenzolsulfonanilid*, $C_6H_3(CN)(NO_2)SO_2NHC_6H_5$, erhalten, dünne Nadeln, F. 207—208°. Ester der Säure konnten durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Jodäthyl nicht erhalten werden; es entsteht eine saure, noch nicht näher untersuchte Substanz.

Von dem *p-Nitrobenzoësäuresulfinid* wurden folgende Salze dargestellt: Silbersalz, $C_6H_3(NO_2)<{CO \atop SO_2}>NAg$, kurze, dünne Nadeln, wl. in h.W., unl. in k.W. Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)<{CO \atop SO_2}>NK$, dünne Blättchen, ll. in h., wl. in k. W. Bariumsalz, $(C_6H_3[NO_2]<{CO \atop SO_2}>N)_2Ba + 3H_2O$, gut ausgebildete Prismen. Calciumsalz, $(C_6H_3[NO_2]<{CO \atop SO_2}>N)_2Ca + 6H_2O$, lange, durchsichtige Säulen, die leicht verwittern. Magnesiumsalz, $(C_6H_3[NO_2]<{CO \atop SO_2}>N)_2Mg + 6^1/_2 H_2O$, schöne, durchsichtige Prismen mit Domen (rhombisch?), die schnell verwittern. Zinksalz, $(C_6H_3[NO_2]<{CO \atop SO_2}>N)_2Zn + 4^1/_2 H_2O$, kurze, dicke Prismen mit Domen, die den Krystallen des Magnesiumsalzes sehr ähnlich sind. Durch Erhitzen des Silbersalzes des Sulfinids mit Jodmethyl auf 100° wurde der *Methylester des p-Nitrobenzoësäuresulfinids*, $C_6H_3(NO_2)<{CO \atop SO_2}>N \cdot CH_3$, dargestellt, Blättchen ll. in h. A., wl. in k. A., l. in W., F. 179°. Der *Äthylester des p-Nitrobenzoësäuresulfinids*, $(C_6H_3[NO_2]<{CO \atop SO_2}>N \cdot C_2H_5$, bildet Nadeln, die dem Dinitrobenzol ähnlich sind, F. 172°, ll. in h. A., wl. in k. A., l. in W. (Amer. Chem. J. 19. 496—511. Juni. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

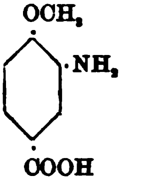
K. Auwers, *Notiz über einige Derivate der p-Oxybenzoësäure und Anissäure.* Die älteren Angaben über die *m-Chlor-p-oxybenzoësäure* (I.) weichen sehr von einander ab; Vf. hat die S. jetzt aus der kürzlich von ihm und RÖHRIG (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **30**. 988; C. **97**. I. 1200) beschriebenen m-Amido-p-oxybenzoësäure nach Sandmeyer dargestellt und giebt von derselben folgende Eigenschaften an: Die durch Umkrystallisieren aus h. W. oder Sublimation gereinigte Verb. schm. bei 165—166°;

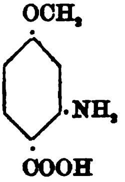
I.



II.

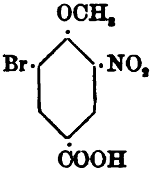


III.

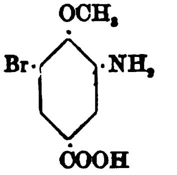


ihr Methylester, $C_6H_3(OH)^4\cdot Cl^3\cdot(COOCH_3)^1$ (derbe, flache Nadeln aus Lg., F. 106 bis 107°), ist wl. in Lg., W., sonst ll. — *m-Jod-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)^4\cdot J^3\cdot(COOH)^1$. Auf analogem Wege gewonnen, flache, glänzende Nadeln aus W., F. 173,5—174,5°; ll. in A., Ä.; zl. in Eg., h. W.; wl. in h. Bzl., $CHCl_3$; fast unl. in Lg. — Ihr *Methylester*, $C_8H_7JO_3$, krystallisiert aus Lg. in glänzenden Nadeln vom F. 155—156°. — *m-Amidoanissäure* (II.) (konzentrische Nadeln aus W., F. 204°), wird, wie folgt, erhalten: Aniss., $C_6H_4(OCH_3)^4\cdot(COOH)^1$, wird durch kurzes Erwärmen mit konz. HNO_3 in m-Nitroaniss., $C_6H_3(OCH_3)^4\cdot(NO_2)^3\cdot(COOH)^1$ (F. 188—189°), übergeführt, diese in

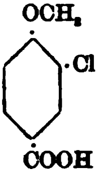
IV.



V.



VI.



ihren Methylester, $C_6H_3(OCH_3)^4\cdot(NO_2)^3\cdot(COOCH_3)^1$ (F. 109—110°), umgewandelt u. der Ester — am besten in wss.-alkoh. Lsg. mit Al-Amalgam — zu *m-Amidoanissäuremethylester*, $C_6H_3(OCH_3)^4\cdot(NH_2)^3\cdot(COOCH_3)^1$ (ll. Nadeln aus Lg., F. 85—86°), reduziert. Identisch mit dieser S. ist eine von Balbiano (Gaz. chim. ital. **14**. 247; C. **86**. 38) mit dem gleichen F. beschriebene, welcher Balbiano jedoch die Konstitution III. zuschreibt. (Demzufolge sind der *Brommitro-* und *Bromamidoanissäure* von Balbiano (l. c.) die Formeln IV. und V. zu geben). — *m-Chloranissäuremethylester*, $C_6H_3(OCH_3)^4\cdot Cl^3\cdot(COOCH_3)^1$, aus m-Amidoanissäuremethylester nach Sandmeyer dargestellt. Blättchen oder Nadeln aus Lg., F. 94,5—95,5°; zl. in A., Lg., sonst ll. — Die aus dem Ester gewonnene *m-Chloranissäure* (VI.) schmolz, aus verd. A. umkrystallisiert, bei 213°; Schall u. Dralle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2529) geben 214—215° an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1473—78. 28/6. [8/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

Carl Boettinger, *Über das Verhalten von Gerbsäuren und Gerbextrakten gegen Jodquecksilberchlorid* (Chem.-Ztg. **20**. 984 u. **21**. 57; C. **97**. I. 42 u. 466). Im Anschlufs an die früheren Veröffentlichungen über das Jodbindungsvermögen von Galluss. u. Tannin, sowie ihrer vollständig acetylierten Derivate prüft Vf. nunmehr das Verhalten natürlicher Gerbstoffe. Die Acetverbb. der Gerbstoffe aus Eichenrinde, Eichenholz und Fichtenrinde absorbieren ebenso wie Triacetylgalluss. und Pentacetyltannin kein Jod aus Hübl'scher Lsg. Die aus den Acetverbb. durch Einw. von W. unter Druck erhaltenen freien Gerbss. binden wie die Galluss. u. das Tannin um so mehr Jod, je konzentrierter die Jodlsg. angewandt wird. Eichenholzgerbs. u. Fichtenrinde-

gerbs. besitzen ungefähr dieselben Jodzahlen 40—50, während Eichenrindegerbs. weit höhere Zahlen, 120—130, ergiebt. Schliefslich prüfte Vf. eine Anzahl roher Gerbextrakte. Die mittleren Jodzahlen derselben waren folgende:

	Mittlere Jodzahl		Mittlere Jodzahl
1. Eichenholzextrakt . .	29	6. Valonea	153
2. Fichtenrindenextrakt .	99	7. Catechu Pegu . .	164
3. Eichenrindenextrakt .	106	8. Sumach	165
4. Algarobilla	114	9. Quebrachoholz . .	188
5. Canaigre	119	10. Terra japonica . .	202

(Chem.-Ztg. 21. 460—61. 9/6.) Meyer.

M. Rogon, *Über einige Anilide der Phtalsäure.* Von noch unbekannten Aniliden der Phtals. hat Vf. die folgenden dargestellt, indem er Phtalylchlorid auf die alkoh. Lsg. der Basen einwirken liefs u. von letzteren so viel anwandte, dafs die bei der Rk. frei werdende HCl gebunden wurde. — *Phtalanilid*, $C_6H_4\cdot(CO\cdot NHC_6H_5)_2$, Nädelchen aus A., zers. bei 231°; swl. in $CHCl_3$, Ä., wl. in k. A., Bzl., Essigester, giebt beim Kochen mit 95%iger Essigsäure *Phtalanil*, $C_6H_4\cdot C_2O_2\cdot NC_6H_5$. — *Phtalpseudocumidid*, $C_6H_4\cdot[CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$, Nädelchen, F. 227°, zl. in $CHCl_3$, swl. in Ä., k. A., Bzl., Essigester. — *Dimethylphtalanilid*, $C_6H_4\cdot[CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$; aus Phtalylchlorid u. Methylanilin; Nadeln, F. 177—177,5°, ll. in h. A., Ä., Bzl., Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1442—43. 28/6. [9/6.]) Stelzner.

Theod. Salzer, *Einige Salze der Phtalsäuren und meine Krystallwassertheorie.* Während nach J. Wislicenus (Liebig's Ann. 242. 89; C. 88. 11) aus Phtalsäureanhydrid u. Na-Malonester dargestelltes, neutrales, vakuumtrocknes *phtalsaures Na* wasserfrei sein und das s., leicht verwitternde Salz 2 Mol. H_2O enthalten soll, findet Vf. umgekehrt, dafs das s. Salz wasserfrei ist, während das neutrale Salz (haarfeine Nädelchen) 2 oder 3 Mol. H_2O enthält, die es auch bei 100° noch nicht vollständig abgiebt. — *Kalksalze der Phtalsäure.* Es giebt zwei saure Salze: ein krystallwasserfreies (Oktaëder) und eins mit 5 Mol. H_2O (strahlig gruppierte Nadeln, l. in 40 Tln. k. W.). Das neutrale Salz krystallisiert mit 1 Mol. H_2O u. löst sich in ca. 250 Tln. W. — *Isophtalsaures Calcium* enthält 3 Mol. H_2O, von denen es zwei zwischen 70 u. und 130°, das dritte erst bei 170° verliert. Beim Liegen an der Luft werden von dem bei 170° getrockneten Salz nur 2 Mol H_2O wieder aufgenommen. — *Terephtalsaures Calcium*, $C_8H_4O_4\cdot Ca + 3H_2O$, nicht hygroskopisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1496—98. 28/6. [13/6.]. Worms.) Stelzner.

M. Rogoff, *Konstitution der komplexen Ester der Phtal- und Bernsteinsäure.* Der *Dieugenolester der Phtalsäure* wird erhalten durch vierstündiges Erhitzen von gleichen Teilen Phtalsäurechloranhydrid und Eugenol auf 100°:

$$2HO\cdot CH_3\cdot C_6H_3\cdot C_3H_5 + C_6H_4\cdot C_2O_2Cl_2 =$$
$$C_6H_4\cdot C_2O_2\cdot(O\cdot CH_3O\cdot C_6H_3\cdot C_3H_5)_2 + 2HCl$$

Das Prod. bildet, aus Eg. oder A. umkrystallisiert, Nadeln, F. 98,5—99°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Äthylessigester, CS_2; etwas schwerer in Ä., in h. Eg., A., Lg.; zwl. in k. Eg., A., Lg.; swl. in k. und h. W. — In alkoh. Lsg. giebt es mit Fe_2Cl_6 keine Farbenrk.; l. sich in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe. Durch 10% Na-Lauge wird es nicht verändert; Verseifung tritt ein bei ca. vierstündigem Erhitzen auf 100° mit alkoh. Kali. Beim Erhitzen mit Anilin auf 190—200° entsteht *Phtalanil*, F. 203—204°:

$$C_6H_4 \cdot C_2O_2(O \cdot CH_2O \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_5)_2 + C_6H_5NH_2 = $$
$$2 \text{ Mol. Eugenol} + C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C_6H_5$$

in schlechterer Ausbeute beim Erhitzen 50 Stdn. auf 100°. Auf Grund dieses schreibt Vf. dem Eugenolester der Phtalsäure einen s. Bau zu, ebenso wie den *Diphenol-* und *Di-p-kresolestern*, aus welchen beim Erhitzen mit Anilin ebenfalls Phtalanil entsteht. — Mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. reagiert der Ester nicht.

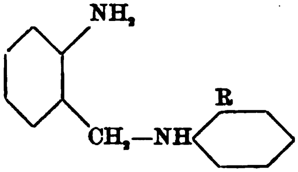
Dieugenolester der Bernsteinsäure. 1 Tl. Bernsteinsäurechloranhydrid wird mit 2 Tln. Eugenol 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprod., mit Eg. ausgezogen, krystallisiert aus Eg. und A. in treppenförmig angeordneten Prismen. F. 89,5—90°. Sein Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, wie gegen konz. H_2SO_4, alkoh. Fe_2Cl_6-Lsg., ist vollkommen das des entsprechenden Phtalsäureesters. — Erhitzen mit der dreifachen Menge Anilin 3 Stdn. auf 100° ergiebt *Succinanilid*, F. 226—227°:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \end{matrix} {>} (CH_2O \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_5)_2 + C_6H_5NH_2 =$$
$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2 \text{ Mol. Eugenol.}$$

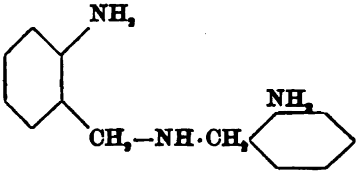
Mit Phenylhydrazin reagiert der Ester in Eg.-Lsg. vollkommen analog unter B. des *Succinylphenylhydrazids*, $(CH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$, F. 207°. — In Berücksichtigung der Unterss. V. Auger's (Ann. Chim. Phys. [6.] **22**. 289), nach denen das Succinylchlorid 90% der a. und 10% der s. Verb. enthalten soll, nimmt Vf. an, daſs unter dem Einflusse des Anilins und Phenylhydrazins Umlagerungen im Molekül stattfinden (?), die eine Ausbeute von 90% der Theorie an s. konstituiertem Ester ermöglichen. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 194—203.) Pinkus.

M. Busch. *Zur Kenntnis der o-Amidobenzylamine.* IV. Mitteilung. (Vgl. J. pr. Chem. [2.] **51**. 133 u. 257; **52**. 373; **53**. 414. — C. **95**. I. 637. 778; **96**. I. 33; II. 97.) Vf. untersuchte, ob die früher gefundene Anomalie bei den o-substituierten o-Amidobenzylanilinen von der Formel I., die sich besonders durch Erschwerung der Ring-

I.

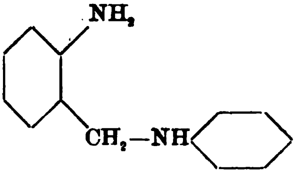


II.

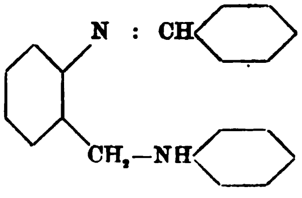


bildung zeigte, sich verlöre, wenn der zweite Phenylrest von der Imidgruppe räumlich getrennt würde (z. B. durch eine CH_2-Gruppe). Es erwies sich, daſs derartige Verbb., z. B. o-Diamidodibenzylamin (II.), in normaler Weise zur Ringbildung befähigt sind. Auch die Ringbildung durch aromatische Aldehyde, die bei den pheny-

III.



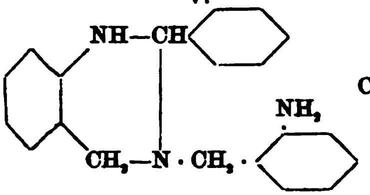
IV.



lierten o-Amidobenzylaminen (III.) ebenfalls durch räumliche Gründe verhindert zu sein scheint (es entstehen da Benzylidenverbb., Formel IV.), ist bei den benzylierten o-Amidobenzylaminen eine glatt verlaufende Rk. (Formel V.).

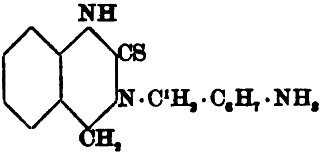
Über *Di-o-amidobenzylamin* von **R. Birk** und **W. Lehrmann.** *o-Dinitrobenzylamin* zeigt, durch das Chlorhydrat, $(NO_2C_6H_4CH_2)_2NHCl$ (weiße Nadeln, F. 236°), gereinigt, den F. 102°. Liefert durch Reduktion mit Zinn und Salzs. *Di-o-amidodibenzylamin*, $N^aH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C^1H_2 \cdot NH \cdot C^1H_2 \cdot C_6H_4N^aH_2$; partielle Reduktion der Dinitrobase ließ sich nicht erreichen. Weiße Nadeln aus PAe., F. 71°; in den gebräuchlichen Mitteln auch in w. W. ll., wl. in PAe. Salzsaures Salz, $C_{14}H_{17}N_3(HCl)_3$,

V.



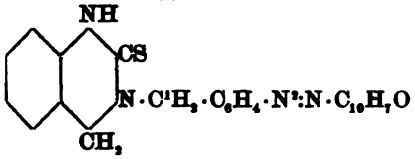
VI.

$C_{16}H_{16}N_2S =$

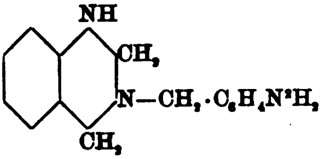


wohlausgebildete, durchsichtige Prismen, F. 280°; in W. zl., in A. fast unl. — *Tribenzoyldiamidodibenzylamin*, $C_{14}H_{14}N_3(COC_6H_5)_3$, nach SCHOTTEN - BAUMANN gewonnen, derbe Nadeln aus A., F. 218°, in den meisten Mitteln swl. — *o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin* (VI). B. außerordentlich leicht aus Diamidodibenzylamin und CS_2 in alkoh. Lsg. Wasserhelle, kleine Prismen aus Amylalkohol, F. 212°, in den meisten Mitteln swl., zl. in sd. Amylalkohol u. sd. Eg. Ist basischer Natur,

VII.

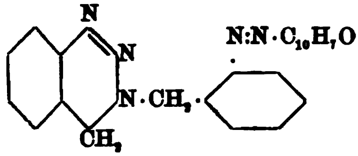


VIII.

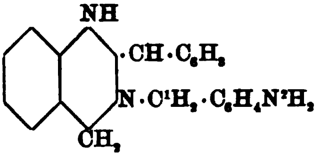


läßt sich diazotieren und kuppeln und durch Na u. A. entschwefeln. *β-Naphtolazobenzylthiotetrahydrochinazolin* (VII.), B. aus dem Vorstehenden durch Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphtol. Feine, orangerote Nädelchen aus A., F. 225°, in den meisten Mitteln swl. — *3-o-Amidobenzyltetrahydrochinazolin* (VIII.), B. aus dem Thiotetrahydrochinazolin durch Reduktion mittels Natrium in absol. A. Derbe, zu Büscheln verwachsene, farbl. Nadeln aus verd. A., F. 88—89°; sll. in A., Bzl. u. Chlf., etwas weniger l. in Ä. Spaltet beim Erhitzen mit verd. SS. Formaldehyd ab; Mineralss.

IX.



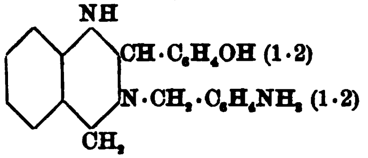
X.



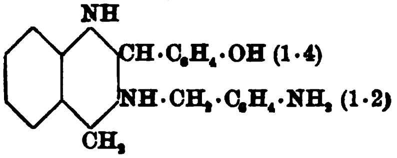
geben in der Kälte beständige Salze; läßt sich diazotieren u. mit β-Naphtol zu einem hochroten Azofarbstoff kuppeln. Hydrochlorid, $C_{15}H_{17}N_3 \cdot HCl$, weiße Nadeln; zers. sich über 300°; ll. in A., schwerer in H_2O. Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, strahlig krystallinische Aggregate, F. über 300°. — *β-Naphtol-o-azobenzyl-β-phendihydrotriazin* (IX.), B. aus Diamidodibenzylamin durch 2 Mol. Natriumnitrit in HCl-

Lsg. u. Kuppelung des Diazotriazins mit β-Naphtol. Schöne, dunkelrote, glänzende Kryställchen aus A., F. 185° unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefels. und Salzs. fuchsinrot l. — *2-Phenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin* (X.), entsteht aus Diamidodibenzylamin und Benzaldehyd beim Stehen der alkoh. Lsg. Derbe, gelbliche Nadeln aus Bzl. durch PAe., F. 140°. Läfst sich durch

XI.

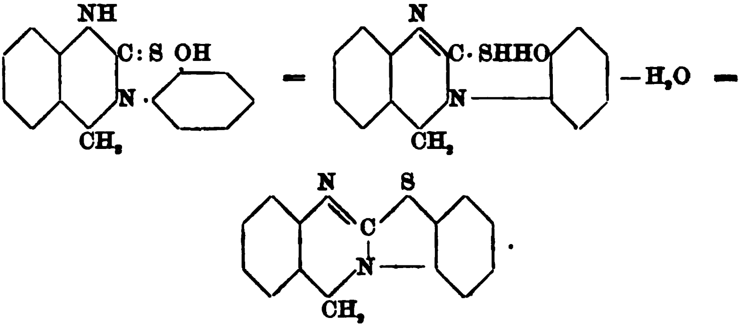


XII.



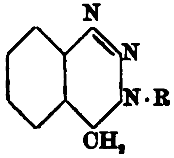
Natrium u. A. nicht hydrieren, wird durch verd. SS. in die Komponenten gespalten. — *2-o-Oxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydrochinazolin* (XI.), B. aus Salicylaldehyd und Diamidodibenzylamin, wie das Phenylderivat erhalten u. von denselben Eigenschaften. Feine, weifse Nadeln aus A., F. 166°, in den gebräuchlichen Mitteln wl. — *2-p-Oxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydrochinazolin* (XII.), B. und Verhalten wie oben. Feine, weifse Nädelchen, F. 90°, in A. und den übrigen Mitteln leichter l. als die o-Verb.

Über die B. eines Thiazolderivates aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin von **Rud. Birk.** Bei der Behandlung von o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin mit Jodwasserstoffs. (D. 1,96) bei 140—145° bildet sich ein Prod., das nicht, wie früher angegeben, mit dem Ausgangsmaterial gleich zusammengesetzt ist (s. J. pr. Chem. [2.] **52**. 404), sondern aus dem zuerst gebildeten Phenol durch Wasserabspaltung entsteht, indem das Thiotetrahydrochinazolin in der tautomeren Form als Thiophenol reagiert und ein *Thiazolderivat*, $C_{14}H_{10}N_2S$, gebildet wird:

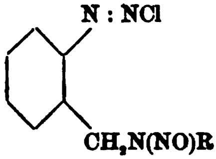


Kleine, verwachsene Nädelchen aus A., F. 160—161°, sll. in Chlf., ll. in sd. Bzl., zwl. in sd. A., swl. in Ä.; hat basische Eigenschaften und ist gegen reduzierende u. oxydierende Mittel, auch gegen salpetrige Säure sehr beständig. Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{10}N_2S\cdot HCl)_2PtCl_4$, orangefarbige, glänzende Krystallm., F. über 280°.

XIII.



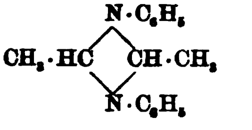
XIV.



Über die Einw. von salpetriger S. auf o-Amidodibenylamine. Während

durch Einw. von äquimolekularen Mengen salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamine, $C_6H_4<{NH_2 \atop CH_2 \cdot NH \cdot R}$, *β*-Phendihydrotriazine entstehen, indem die Diazoverbb. sich spontan zu Dihydrotriazinen (XIII) umlagern, bilden sich bei Verwendung zweier Moleküle salpetriger S. die Diazoderivate der Nitrosamine (XIV.), die in Form ihrer *β*-Naphtolazoderivate isoliert werden könnnen. — *o-β-Naphtolazobenzylphenylnitrosamin*, $C_6H_4<{N:N \cdot C_{10}H_7O \atop CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5}$, glänzende, schön orangerote Nädelchen aus Bzl. + A., F. 155°; wl. in A. u. Ä., ll. in Bzl., Chlf. u. Eg. Löst sich in konz. Schwefels. mit fuchsinroter Farbe; giebt die LIEBERMANN'sche Rk.; spaltet in alkoh. Lsg. durch Salzs. salpetrige S. ab und bildet *β-Naphtolazobenzylanilin*, $C_6H_4<{N:N \cdot C_{10}H_7O \atop CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5}$, seidenglänzende, schöne rote Nädelchen aus A., F. 176°; Löslichkeit ähnlich wie beim Nitrosoderivat, nur in Bzl. schwerer löslich. — *β-Naphtolazobenzyl-o-tolylnitrosamin*, $C_6H_4<{N:N \cdot C_{10}H_7O \atop CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 (1,2)}$, F. 147—148°; B. und Verhalten wie bei dem Phenylderivat. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 356—75. 17/5. Erlangen. Univ.-Lab.) RASSOW.

A. Eibner, *Über Äthylidendiphenamin.* Die zuerst von SCHIFF (LIEBIG's Ann. Supp. III. 343) durch Kondensation von Anilin mit Acetaldehyd erhaltenen Basen: Äthylidendiphenamin, $C_{14}H_{16}N_2$, und Diäthylidendiphenamin, $C_{16}H_{18}N_2$, sind in der Zwischenzeit mehrfach, besonders eingehend von VON MILLER und PLÖCHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2020; C. **92**. I. 406) — die erstgenannte auch von ECKSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2029; C. **92**. I. 407) —, untersucht worden. — *Äthylidendiphenamin*, $CH_3 \cdot CH(NHC_6H_5)_2$, erhielt der Vf. am leichtesten in krystallisierter Form beim Vereinigen von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Acetaldehyd in wss. Lsg. unter Eiskühlung. Die im feuchten und unreinen Zustande leicht verharzende Base erhält man aus Lg. + PAe. als farblose, rautenförmige, stark lichtbrechende Krystalle vom F. 51°, die ll. sind und charakteristisch riechen. Gegen chemische Agenzien ist die Base sehr empfindlich; bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, $NaNO_2$ + HCl wurden lediglich Derivv. des Anilins erhalten; $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. ergab ein Nitrosoprod. ($C_{16}H_{16}N_4O_2$ [?]; vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2977; C. **97**. I. 289). Beim Behandeln der trocknen Base mit Acetaldehyd bildete sich ein amorphes, wl. Prod., dem vielleicht nebenstehende Formel zuzuschreiben ist.



Erwärmen der Base auf etwa 100° verwandelt dieselbe innerhalb 2—3 Stdn. in ein dunkelbraunes, nach Anilin u. Isonitril riechendes Öl. Blaus. spaltet sie in Anilin u. das *Nitril des Äthylidenanilins*, $C_6H_5 \cdot NHCH(CN) \cdot CH_3$ (F. 92°); W., A., verd. Essigs. wirken unter B. von Anilin und der von ECKSTEIN (l. c.) beschriebenen Base $CH_3 \cdot CH \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ ein. — Die von SCHIFF (l. c.) als Äthylidendiphenamin beschriebene Substanz dürfte, falls sie krystallisiert war, im wesentlichen aus der ebenerwähnten Verb. bestanden haben u., falls sie amorph war, von komplizierterer Zus. gewesen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1444—50. 28/6. [11/6.]. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. München.) STELZNER.

Arthur H. Lymn, *Kaliumpercarbonat und die Oxydation der Leukobase zu Akridingelb.* Das durch Kondensation von m-Toluylendiamin mit Formaldehyd in Ggw. von Schwefels. u. Erhitzung des Prod. mit Salzs. dargestellte *Diamidodimethylhydroakridin* wird durch Oxydationsmittel in das *Akridingelb* (Diamidodimethylakridin) verwandelt. Diese Oxydation kann auch durch *Kaliumpercarbonat* in neutraler oder besser in saurer Lsg. bewirkt werden. Das Percarbonat wirkt dabei ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd in neutraler, resp. saurer Lsg., so daſs die Wirkung des

Percarbonats wohl auf das daraus abgespaltene Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen st. Ammoniumpersulfat giebt eine dunkelgraue, vom Akridingelb verschiedene Substanz ohne Fluoreszenz, die Seide braun färbt. Es ist nicht gelungen, die Leukobase durch Kaliumpercarbonat zu Krystallviolett zu oxydieren. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 406—8. 31/5. Manchester Section. [7/5.*].) BODLÄNDER.

A. Hantzsch, *Zur Kenntnis der Säureamide.* Durch frühere Unterss. (LIEBIG's Ann. **229.** 317; C. **96.** II. 995; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 699. 2251; C. **96.** I. 958. II. 873) machte Vf. es wahrscheinlich, daſs das Nitramid nicht das wirkliche Amid der Salpeters. $NO_2 \cdot NH_2$ darstellt, sondern die hydroxylhaltige Formel HO·N:N·OH besitzt und der untersalpetrigen S. stereoisomer ist. Wie ein Vergleich mit den unzweifelhaft echten, nicht sauer reagierenden Säureamiden (Benzolsulfamid, o-, m- und p-Nitrobenzolsulfamid, Benzsulfanilid, Benzamid etc.) zeigt, unterscheidet sich das säureähnliche sogen. Nitramid wesentlich von diesen.

Hinsichtlich der Darst. einzelner Amide bemerkt Vf. folgendes: 1. Benzbromamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHBr$ (F. 130—133°, in Übereinstimmung mit LINEBARGER; weiſse Tafeln aus h. Bzl.), B. am besten nach A. W. HOFMANN's Methode durch Bromieren (6,7 g Br) des Benzamids (5 g) in alkal. Lsg. (7 g KOH in 70 g W.) und Fällen mit Essigs. — 2. Thiobenzanilid, (F. 96°; durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W.), B. aus Benzanilid und frisch destilliertem Pentasulfid und Fällen des Prod. aus der alkal. Lsg. durch Essigs. (nicht Salzs.). — 3. Das Trichlormethylsulfonanilid MC. GOWANS (J. pr. Chem. **30.** 286) ist nicht diese Verb., sondern dürfte *dichlormethylsulfonsaures Anilin*, $CHCl_2 \cdot SO_3 \cdot NH_3C_6H_5$, sein. Das Trichlormethylsulfonchlorid, $CCl_3 \cdot SO_2Cl$, ist auſserordentlich beständig, wird durch sd. W., sd. verd. A. nicht verändert u. reagiert mit Ammoniak und Aminen anscheinend gar nicht.

Der Vergleich der echten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid ergiebt folgendes: 1. Nitramid ist nach Vf. und L. KAUFMANN eine S. von etwa gleicher Gröſsenordnung wie die isomere untersalpetrige S. und reagiert dementsprechend sauer. Die echten Säureamide reagieren völlig neutral, und ist ihre Leitfähigkeit entsprechend auſserordentlich gering, z. B. nach LEY für Benzolsulfamid für $v = 64$: $\mu = 0{,}16$. Die minimalen Leitfähigkeitswerte der Säureamide sind so zu deuten daſs ihr Dissociationsgrad von Null nur sehr wenig verschieden ist, und daſs sie sich also auch in dieser Hinsicht sehr weit vom Nitramid entfernen. Sehr geringe Mengen von Wasserstoffionen, bezw. umgekehrt auch von Hydroxylionen lassen sich wenigstens qualitativ besser durch die Farbenrkk. der Indikatoren, auch des Lackmus, als durch die Leitfähigkeit nachweisen; so reagiert z. B. Quecksilberchlorid deutlich sauer, leitet aber äuſserst schlecht. Wenn die Säureamide, auch z. B. die Nitrobenzolsulfamide, neutral reagieren, so sind sie sonach, auch ohne daſs ihre Leitfähigkeit bestimmt zu werden brauchte, als Säuren nahezu vom Dissociationsgrade Null. —

2. Das Nitramid giebt in äth. Lsg. durch Einleiten trockenen Ammoniaks sofort eine Fällung des Ammonsalzes (übereinstimmend mit THIELE), während kein einziges echtes Säureamid ein solches lieferte.

Die Versuche zur Isolierung der beiden strukturisomeren Formen $R \cdot CO \cdot NH_2$ und R·COH:NH waren erfolglos, und konnte auch keine vorübergehende labile Nebenform beobachtet werden. Berücksichtigt man, daſs das Nitromethan sicher die Formel $CH_3 \cdot NO_2$ und das Nitromethannatrium ebenso sicher die Formel $CH_2NO \cdot ONa$ (Vf. und O. W. SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2263; C. **96.** II. 873) besitzen, und beide Isomeren wegen des raschen Überganges der einen Form in die andere nicht isoliert werden können, so lassen sich ebenfalls die Salze der Amide auf den Hydroxyltypus R·C(OH):NH beziehen, auch wenn die freien Amide nach der Formel $R \cdot CO \cdot NH_2$ konstituiert sind. Da nach TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.**

103. 1550; C. 90. I. 476, II. 101) die Silbersalze durch Jodmethyl, Imidoäther R·$COCH_3$: NH liefern, und ferner nach COHEN und ARCHEDEACON das Benzamid mit Natriumäthylat ein Additionsprod. erzeugt, welchem nach der Meinung des Vf.'s die Formel $C_6H_5C(ONa)(OC_2H_5)(NH_2)$ zukommt, so werden wohl auch wss. Alkalien primär ein analoges Additionsprod. $C_6H_5 \cdot C(ONa)(OH)(NH_2)$ liefern, aus welchen Verbb. durch Austritt von A. bezw. W. nur das Salz $C_6H_5 \cdot CONa$: NH hervorgehen kann. Vf. glaubt daher, daſs mindestens die Salze der Amide das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten.

Abweichend von den echten Salzen der Säureamide verhalten sich die Quecksilbersäureamide hinsichtlich ihrer leichten B., groſsen Stabilität in wss. Lsg., Löslichkeit in indifferenten organischen Fll. und Leitvermögens. *Quecksilberacetamid*, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2Hg$ (F. 198°; bei 0° $v_{64} : \mu = 0,23$), ist entgegen dem Verhalten aller echten Salze der Säureamide in wss. Lsg. nur minimal hydrolytisch gespalten u. ist ein noch viel schlechterer Leiter, als Quecksilberchlorid, es kommt demselben daher die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot NH—Hg—NH \cdot CO \cdot CH_3$ zu.

Hinsichtlich des *Thioharnstoffs* (F. 180° statt 172°) gelang die Isolierung der zwei Isomeren $NH_2—CS—NH_2$ und $NH_2—C \cdot SH=NH$ ebenfalls nicht. Auf 180° erhitzter und sofort abgekühlter Thioharnstoff schm. zwar dann bei gegen 149° (PRÄTORIUS, J. pr. Chem. 21. 141), derselbe ist aber nach Vf. zum gröſsten Teil (ca. 70°/₀) in Rhodanammonium zurückverwandelt. Wie das Nitrat, so läſst sich auch das Chlorid (entgegen der Angabe von REYNOLDS und CLAUS) durch direkte Einw. der SS. auf Thioharnstoff gewinnen, und zwar erfolgt die B. des letzteren Salzes durch Sättigen der alkoh. Lsg. des Thioharnstoffs mit Salzsäuregas u. Fällen mit Ä. (LIEBIG's Ann. 296. 84—94. 3/5. [31/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

E. Baur, *1. Über die Leitfähigkeit des Nitramids.* Bei den von HANTZSCH und KAUFMANN (LIEBIG's Ann. 292. 317; C. 96. II. 995) für die Leitfähigkeit des Nitramids bei 0° gegebenen Werten:

$$\mu_{32} = 1,95 \text{ (im Mittel)}, \ \mu_{64} = 1,69$$

fällt auf, daſs die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Vf. wiederholte deshalb diese Messungen mit einem aus umkrystallisiertem Nitrourethan hergestellten und mehrmals umkrystallisierten Präparat und erhielt folgende Werte:

$v = 1,941$, $\mu = 0,5205$; $v = 1,977$, $\mu = 0,5380$; $v = 8,052$, $\mu = 0,5995$; $v = 14,580$, $\mu = 0,7015$; $v = 26,765$, $\mu = 0,8475$; $v = 63,105$, $\mu = 1,126$.

Es verhält sich das Nitramid demnach in bezug auf die Zunahme des Leitvermögens mit der Verdünnung durchaus normal, und ist ferner das Leitvermögen selbst merklich kleiner, als HANTZSCH und KAUFMANN angaben.

Aus den vom Vf. bei der Essigs. bei 0° gefundenen Werten:

$v = 32$, $\mu = 4,92$; $v = 64$, $\mu = 7,15$; $v = 128$, $\mu = 10,03$; $v = 256$ $\mu = 14,42$; $v = 512$, $\mu = 19,58$; $v = 1024$, $\mu = 26,85$ ergiebt sich, daſs die Essigs. etwa 5—6 mal stärker als Nitramid ist. Exakt lieſse sich die Stärke der SS. nur mit Hilfe ihrer Dissociationsgrade vergleichen, man kann jedoch auch letztere d. h. die Stärke der SS., in erster Annäherung ihren Leitfähigkeiten proportional nehmen.

HANTZSCH schlieſst aus der nach seinen Leitfähigkeitsversuchen sich ergebenden annähernden Gleichheit der Stärke des Nitramids und der untersalpetrigen S. auf Stereoisomerie, wozu Vf. bemerkt, daſs der Unterschied der wahren Leitfähigkeit der beiden Verbb. doch so bedeutend ist, daſs derselbe, statt Strukturisomerie auszuschlieſsen, ebenso gut für Strukturisomerie geltend gemacht werden könnte. Vf. giebt noch folgende bei Nitroharnstoff und Nitrourethan bei 0° gefundenen Werte:

v	μ Nitroharnstoff	μ Nitrourethan
16	—	15,80
32	9,24	22,23
64	12,88	30,87
128	18,31	42,25
256	25,45	57,31
512	35,55	—

(LIEBIG's Ann. **296**. 95—100. 3/5. [31/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.
WACHTER.

Johannes Thiele, *II. Zur Konstitution des Nitramids.* Bei Aufstellung der Formel für das Nitramid $H_2N—NO_2$, waren Vf. u. LACHMANN (LIEBIG's Ann. 288. 273; C. **95**. II. 301) sowohl die Entstehung des Körpers aus Nitrourethan, als auch die Zersetzungen desselben maſsgebend. Die Konstitution des Nitrourethans selbst wurde ihrerseits aus dessen Synthese und Zers. (in Urethan und Salpeters.) gefolgert. Das Verhalten des Nitramids entspricht besser der Formel $NH_2 \cdot NO_2$, resp. der tautomeren Nebenform HN═NO(OH), als der von HANTZSCH (LIEBIG's Ann. 292. 340; C. **96**. II. 996) befürworteten Formel HON═NOH. Daſs Nitramid in der Hauptsache in Stickoxydul und W. zerfällt, ist für die Formel HON : NOH nicht entscheidend, da der Fall, daſs die Wasserstoffverb. eines Elementes mit der Sauerstoffverb. desselben Elementes unter Wasserabspaltung reagiert, häufig eintritt; überhaupt wird Nitramid durch alle Körper, welche ihm Gelegenheit zur Salzbildung geben, in Stickoxydul und W. zersetzt. Der Zerfall des Nitramids durch Alkalien ist so zu erklären, daſs bei der Salzbildung infolge Neigung zur Hydroxylbildung, resp. Bindung des Metalls an Sauerstoff eine Umlagerung in folgendem Sinne eintritt:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}N \cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O} \longrightarrow HN{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O}, \quad \text{resp.} \quad KN{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{O}.$$

Da nun Körper mit der Gruppe HN═N— äuſserst unbeständig sind, so zerfällt die Pseudoform des Nitramids, resp. seine Salze, unter B. von Stickoxydul und W. analog der Zers. jener in Stickstoff und eine Verb. HR:

$$HN{=}N \cdot R = HR + N_2$$
$$HN{=}NO(OH) = H \cdot OH + N_2O.$$

Hingegen läſst die Formel HON═NOH nicht einsehen, warum diese S. in Form ihrer Salze unbeständiger wäre, als in freiem Zustande. Substitution des Wasserstoffs in den Körpern HN═N·R durch Radikale steigert die Beständigkeit sehr stark, weshalb auch Nitramine der Formel $RHN \cdot NO_2$, unter ihnen sogar das Nitrohydroxylamin von ANGELI $(HO)HN \cdot NO_2$ beständige Salze bilden. Die Pseudoformen wären hier z. B.:

$$HO \cdot N{=}NO(OH) \quad \text{oder} \quad CH_3 \cdot N{=}NO(OH).$$

Wenn dem Nitramid im Speziellen die Raumformel (Synderivat): $\genfrac{}{}{0pt}{}{HON}{HON}$ zukäme, so müſste es nach HANTZSCH als Syndiazoverb. kuppelungsfähig sein. Nitramid kuppelt aber weder mit Aminen, noch mit Phenolen.

Die Leitfähigkeit des Nitramids erwies sich nach BAUR (s. vorstehende Abhandlung) als erheblich kleiner, als HANTZSCH und KAUFMANN annahmen, auch ist das Nitramid nicht so viel schwächer als Essigs. (s. BAUR). Es rötet Nitramid nicht nur Lackmus, sondern in konz. Lsg. sogar Tropäolinpapier, und ist die Zers. derselben durch Natriumacetat auf eine vorhergehende Verdrängung von Essigs. zurückzuführen. Daſs Säureamide, wie Benzolsulfonamid u. a., nicht sauer reagieren, eine sehr geringe

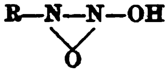
Leitfähigkeit haben u. sich nicht direkt mit Ammoniak verbinden, während Nitramid sauer reagiert, merklich leitet und ein Ammoniaksalz liefert, läfst nach Vf. nur schliefsen, dafs die Gruppe NO_2 einen anderen Einflufs auf die Gruppe NH_2 ausübt, als es die Reste SO_2 und CO thun. So bilden im Gegensatz zu den einfachen Sulfonen u. Ketonen die Nitroparaffine Salze oder treten doch in einer salzbildenden Form auf.

Ein positives Argument für die Formel $H_2N \cdot NO_2$ ist die von v. Pechmann gefundene erhebliche B. des Dimethylnitramins $(CH_3)_2N \cdot NO_2$, bei der Einw. von Diazomethan auf Nitramid; ein anderer hierbei auftretender Körper ist vielleicht ein Sauerstoffäther.

Die letzte Umwandlung des Phenylnitramins in Nitroanilin, die B. des Nitrourethans aus Salpeters. und Urethan und die Zerlegung in diese Komponenten, die B. der Nitramine aus Körpern der Formel $R—N(NO_2)(COR)$ und ihre Umwandlung in solche Körper lassen sich bei Annahme der Nitraminformulierung von Hantzsch nur durch tiefgreifende Atomverschiebungen erklären, werden aber von der Formel $RHN \cdot NO_2$ angedeutet.

Dafs die Nitramine vom Typus des Methylnitramins mit S. oder Kalilauge salpetrige S. u. nicht Salpeters. liefern, beruht auf einer intramolekularen Oxydation durch die Nitrogruppe.

Es scheint daher zur Zeit kein Grund vorhanden zu sein, obige Formeln zu verlassen und dafür die von Hantzsch befürworteten Formeln:

 und HON═NOH

anzunehmen. (Liebig's Ann. **296**. 100—10. 3/5. [31/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wachter.

A. Hantzsch, *Bemerkungen über Nitramid.* Zu der Arbeit von Baur (s. S. 281) bemerkt der Verfasser u. a. folgendes: Die von Verfasser und L. Kaufmann ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen sollten nur nachweisen, dafs beide SS. (Nitramid und untersalpetrige S.) entgegen der Annahme Thiele's nicht starke, sondern sehr schwache SS. sind, und ferner, dafs beide SS. von etwa gleicher Gröfsenordnung sind. Die Behauptung Baur's, dafs die Stärke der SS. nicht durch das Verhältnis der Dissociationskonstanten, sondern durch das der Dissociationsgrade bestimmt werde, widerspricht der allgemeinen Annahme, und verweist Vf. hinsichtlich der Begründung der Bedeutung dieser von der Verd. unabhängigen und nur von der stofflichen Natur abhängigen Gröfse namentlich auf Ostwald. Der von Baur durch Vergleich der Leitfähigkeiten gezogene Schlufs, dafs Nitramid nur fünf- bis sechsmal schwächer als Essigs. sei, ist unzulässig, denn das Verhältnis der Leitfähigkeiten (u. annähernd der Dissociationsgrade) z. B. von Essigs. und Dichloressigs. ist bei $v = 64$ rund 1 : 24, das der Dissociationskonstanten aber rund 1 : 2400, also rund 100 mal so grofs (Ostwald, Affinitätskonstanten, S. 100. 102). Der Grenzwert $\mu\infty$ läfst sich vielleicht für die untersalpetrige S. u. damit auch für das Nitramid bestimmen, da isomere Ionen gleiche Beweglichkeit haben. Nimmt man den Grenzwert für Nitramid ebenso grofs, wie für Essigs., also $\mu\,\infty = 222$ bei 0°, so ergiebt sich durch Berechnung, dafs Nitramid mehr als 40 mal schwächer ist, als Essigs. Da nun das kleinere und zudem noch anorganische Ion des Nitramids höchst wahrscheinlich eine noch gröfsere Geschwindigkeit als das der Essigs. besitzt, so wird $\mu\,\infty$ wohl gröfser als 222 und daher Nitramid noch schwächer sein. Der Unterschied in der Stärke zwischen Nitramid und Essigs. kann also überhaupt nicht exakt bestimmt werden, und läfst sich auch eine einbasische S. mit einer zweibasischen nicht völlig vergleichen.

Da saure Hyponitrite wie saure Carbonate neutrale Rk. gegen Phenolphtaleïn, neutrale Hyponitrite wie neutrale Carbonate stark alkal. Rk. und starke Hydrolyse aufweisen, so stehen Nitramid und untersalpetrige S. der Kohlens. näher als der Essigs. Beide Verbb. stehen höchst wahrscheinlich als sehr schwache zweibasische SS. in ähnlichem Stärkeverhältnis zu einander, wie die starken stereoisomeren Äthylendicarbonss. oder wie die stereoisomeren Oximidocarbonss.

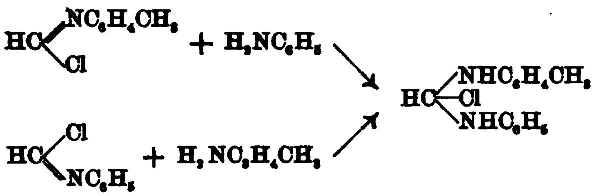
Ist aber Nitramid doch eine stärkere S., als Vf. sie schätzte, so vergröfsert sich noch der Abstand zwischen Nitramid und den echten Säureamiden und damit die Wahrscheinlichkeit, dafs dasselbe nicht das echte Amid der Salpeters. $NO_2 \cdot NH_2$ ist.

Zu THIELE's Abhandlung (s. vorstehendes Ref.) bemerkt Vf. u. a. folgendes: Zum Nachweis, dafs Nitramid sich auch nur in geringem Mafse in Salpeters. und Ammoniak spalten läfst, sind wenigstens Spuren des letzteren festzustellen, zumal da die Brucinrk. auch auf salpetrige S. zurückgeführt werden kann, welche als Spaltungsprod. von Körpern mit der Gruppe: $N \cdot OH$ vielfach beobachtet wurde.

Der spontane Zerfall in alkal. Lsg. in Stickoxydul findet sich nicht nur beim Nitramid, sondern auch bei der untersalpetrigen S., und liegt hier nach Vf. nur eine graduelle Verschiedenheit der zwei Isomeren $N_2O_2H_2$ vor. — Dafs das anorganische „Syndiazohydrat" ebenso wie die aromatischen Syndiazokörper kuppeln mufs, ist nicht anzunehmen. — Die Heranziehung der „salzbildenden" Nitroparaffine und ihr Vergleich mit den nicht salzbildenden Sulfonen spricht gerade für die Hydroxylformel, da echte Nitrokörper indifferent sind, und nur Isonitrokörper Salze bilden. — Nitramid wird in Analogie zur untersalpetrigen S. nicht nur von Ä., sondern auch von Bzl. und fast allen organischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu allen anderen anorganischen Säureamiden aufgenommen. — Die B. von Dimethylnitramin neben einem Sauerstoffäther bei der Einw. von Diazomethan auf Nitramid ist kein positives Argument zu Gunsten der Formel $H_2N \cdot NO_2$, da gerade die Alkylierung sich als eine trügerische Methode der Konstitutionsbestimmung bei tautomeren Verbb. erwiesen hat. — Tief eingreifende Atomverschiebungen müssen bei Annahme der echten Nitroformeln auch bei B. der Sauerstoffäther angenommen werden. — Zur endgültigen Entscheidung der Frage sind demnach weitere experimentelle Verss. nötig. (LIEBIG's Ann. **296**. 111—19. 3/5. [31/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.).

WACHTER.

H. L. Wheeler, *Über die Nichtexistenz von vier Methenylphenyl-p-tolylamidinen.* WALTHER giebt an (J. pr. Chem. **55**. 41; C. **97**. I. 468), dafs er vier isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine nach vier verschiedenen Methoden erhalten habe. In Wirklichkeit existiert nur ein Methenylphenyl-p-tolylamidin. Das bei der Einw. von Methenyldiphenylamidin auf p-Toluidin erhaltene, bei 120° schm. Prod. ist nur unreines Methenyldiphenylamidin, dessen F. durch Krystallisation aus Lg. auf 135—136° gesteigert werden kann. Ebenso ist das bei der Einw. von Methenyldi-p-tolylamidin auf salzsaures Anilin erhaltene Prod., F. 132°, nur unreines Methenyldi-p-tolylamidin, das nach wiederholter Krystallisation aus Lg. bei 140° schm. Bei Behandlung eines Gemisches von p-Formtoluid mit Anilin und Phosphortrichlorid, sowie eines Gemisches von Formanilid mit p-Toluidin und Phosphortrichlorid entstehen nicht zwei isomere Körper, F. 98° und 102°; vielmehr bildet sich bei beiden Rkk. das nämliche *Methenylphenyl-p-tolylamidin*, F. 104°, welches bei langsamer Abkühlung verd. Lsgg. in Prismen, bei schneller Abscheidung in Nadeln krystallisiert. Die Löslichkeit der Prismen und Nadeln ist die gleiche. Die B. der nämlichen Verb. bei beiden Rkk. beweist, dafs diese nicht in einer einfachen doppelten Umsetzung bestehen, sondern dafs zunächst das nämliche Additionsprod., das salzsaure Salz des Amidins entsteht, welches dann HCl abspaltet:



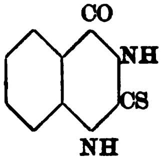
Ob bei der Abspaltung des HCl der Wasserstoff vom Anilinrest oder vom Toluidinrest genommen wird, ist unentschieden. (Amer. Chem. J. **19**. 367—74. Mai. Yale Univ.) BODLÄNDER.

Charles Lauth, *Über Amidoamidine.* Beim Erhitzen von 21,4 g o-Nitranilin mit 32 g p-Nitrobenzoylchlorid auf 100—105° (6 Stdn.) entsteht *p-Nitro-o-nitro-benzanilid*, $C_6H_4<{NH—CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2{}^4 \atop NO_2{}^1}$, gelbe Blättchen, wl. in A. u. Lg. Bei der Reduktion dieser Verb. mit Sn und HCl wird das Chlorhydrat einer neuen Base, des *p-Amidobenzenylphenylenamidins*, $C_6H_4<{NH \atop N}>C—C_6H_4NH_2{}^4$, farbl. Prismen, F. 240°, wl. in sd. W., ll. in A., erhalten. — Der F. dieser Base ist fast identisch mit dem der von HUBNER und STOEVER (1874) durch Nitrieren von Benzenylphenylendiamin und Reduktion des Nitroprod. dargestellten Base. Doch wurde bei der Wiederholung der Verss. dieser Forscher eine Base, F. 281°, erhalten. Die beiden Basen sind nicht nur im F., sondern auch in ihren Eigenschaften verschieden. Die vom Vf. dargest. Base krystallisiert in langen Prismen. Die alkoh. Lsg. zeigt Dichroismus in Violett, das in W. wl. Chlorhydrat krystallisiert in Prismen. Die Base von HUBNER und STOEVER krystallisiert in körnigen Krystallen. Die alkoh. Lsg. zeigt grünen Dichroismus, die Base ist weniger l. in W., u. das in W. sll. Chlorhydrat krystallisiert in Blättchen. — Beide Chlorhydrate werden leicht diazotiert, die Diazoverbb. geben beim Kuppeln mit Phenolen und Aminen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt färben. Die Nuance der Farbstoffe wechselt von gelb bis rot und schwarz, je nach der Natur der angewandten Phenole u. Amine. Gegen chemische Agenzien sind die Farbstoffe sehr widerstandsfähig, aber wenig lichtbeständig. Die Nuancen der Farbstoffe aus beiden Amidinen sind sehr ähnlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1105—6. [17/5.]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 618—19. 20/6.; College de France. Lab. von SCHÜTZENBERGER.) HESSE.

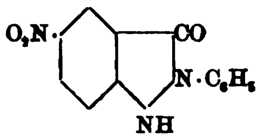
Hans Rupe, *Über einige Derivate der Anthranilsäure.* Die *Anthranilsäure*, $C_6H_4(NH_2)^2\cdot(COOH)^1$, ist in schwefels. Lsg. nicht nitrierbar; trägt man aber ihre durch Einw. von Essigsäureanhydrid in essigs. Lsg. dargestellte Acetylverb. in konz. Schwefels. ein und läfst eine Lsg. von Salpeters. (D. 1,44) in der 9-fachen Menge konz. Schwefels. langsam zufliefsen, wobei man die Temperatur der Mischung auf ca. 40° erhält, so gewinnt man die *5-Nitro-2-acetylaminobenzoësäure*, $C_6H_3(NH\cdot COCH_3)^2\cdot(NO_2)^5\cdot(COOH)^1$, in gelben Nadeln vom F. 152°. Kocht man diese Verb. $^1/_2$ Stunde mit konz. Salzs., oder erwärmt man sie $1^1/_2$ Stunden mit nicht zu starker alkol. Kalilauge, so entsteht die schon von HÜBNER (LIEBIG's Ann. **195**. 21; C. **79**. 198) auf anderem Wege dargestellte *5-Nitro-2-aminobenzoësäure*, $C_6H_3\cdot(NH_2)^2\cdot(NO_2)^5\cdot(COOH)^1$; versucht man, die Verseifung mit 50%iger Schwefels. oder starker Kalilauge vorzunehmen, so wird nicht nur die $COCH_3$-, sondern auch die COOH-Gruppe eliminiert, und es bildet sich — was für die Konstitution der Verb. mafsgebend ist — *p-Nitranilin*, $C_6H_4(NH_2)^1\cdot(NO_2)^4$. — Die 5-Nitroanthranils. ist diazotierbar und vereinigt sich dann mit H-Säure zu einem Wolle dunkel bordeauxrot, Kattun auf Eisenbeize matt oliv, auf Thonerde schwach, auf Chrom intensiv malve färbenden Farbstoff;

Kochen der wss. Diazolsg. führt zur *m-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(OH)^2\cdot(NO_2)^5\cdot(COOH)^1$. — *Thioharnstoff des Anthranilsäureäthylesters*, $C_6H_4(NH\cdot CS\cdot NH_2)^2\cdot(CO_2C_2H_5)^1$. Lange Nadeln aus h. W. oder Lg.; F. 120—121°; fällt beim Zusatz von KCNS zur konz. wss. Lsg. des salzs. Anthranilsäureesters sofort als weißer Nd. aus. Kocht man dagegen die wss. Lsg. des salzs. Esters 40 Stunden mit überschüssigem KCNS, so geht der Thioharnstoff in Lsg., u. es scheidet sich *Ketothiotetrahydrochinazolin* (I.) Glänzende, in k. NaOH ll., sonst wl. Nadeln aus Eg.; F. 284°) als weißes Pulver aus, eine Verb., die man leichter durch 5 Minuten langes Erhitzen des Thioharnstoffs auf 125° gewinnt. —

I.



II.



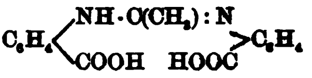
m-Nitro-o-chlorbenzoësäure, $C_6H_3(Cl^2)\cdot(NO_2)^5\cdot(COOH)^1$, wird in theoretischer Menge erhalten, wenn man 20 g o-Chlorbenzoës. in 100 g konz. Schwefels. auflöst und in diese Lsg. unter gutem Rühren ein Gemisch von 15 g 100%iger Salpeters. und 30 g konz. Schwefels. langsam einfließen läßt; nachdem die Mischung über Nacht gestanden hat, gießt man auf Eis und krystallisiert aus verd. A. um. — Erhitzt man den durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. der S. erhaltenen *m-Nitro-o-chlorbenzoësäureäthylester*, $C_6H_3Cl\cdot(NO_2)(CO_2C_2H_5)$, vom F. 28—29° einige Stunden mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, so erhält man ein Gemenge von *m-Nitro-o-phenylhydrazidobenzoësäureäthylester*, $C_6H_3\cdot(NH\cdot NHC_6H_5)(NO_2)(CO_2C_2H_5)$ (Goldgelbe, in h. A. ll. Nadeln; F. 129—130°) und *Nitrophenylindazolon* (II.) (Gelbgrüne, wl. Nädelchen aus Eg.; zers. bei ca. 260°), welches sich durch A. trennen läßt. Das Nitrophenylindazolon entsteht sehr leicht bei Einw. h. Alkalien auf den Ester, da die m-Nitro-o-phenylhydrazidobenzoës. nicht existenzfähig ist, sondern sofort unter H_2O-Abspaltung Ringschluß erleidet; es löst sich leicht in Alkalien (in Soda jedoch nur unvollständig und erst beim Kochen) mit tiefroter Farbe; das aus konz. NaOH-Lsg. ausfallende Na-Salz bildet rote Blättchen mit grünem Reflex. — Nitrophenylindazolon färbt in h. wss. Lsg. Wolle allmählich gelbgrün, gechromte Wolle sogleich gelbbraun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1097—1100. 24/5. [10/5.] Chemie-Schule. Mühlhausen i. E.).

Stelzner.

M. Kowalski und **St. v. Niementowski**, *Über die Amidine der Anthranilsäuren.* Das *Anhydrid der Äthenyldianthranilsäure* (I.) [Weiße, verwachsene Blättchen aus Eg., bez. derbe, gewöhnlich bräunliche Krystalle aus A.; F. 248°; l. in Aceton, swl. in Ä., Bzl., unl. in W.; l. in Alkalien] entsteht neben Äthenyldianthranils. und anderen Prodd. beim 50-stündigen Kochen von Anthranils. oder besser: Acetanthranils. mit Essigsäureanydrid + $ZnCl_2$; beim mehrstündigen Kochen mit Na_2CO_3 geht es in

I.

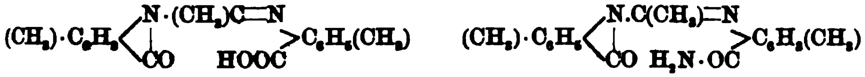
II.



Äthenyldianthranilsäure (II.) (Durchsichtige Nadeln; F. 226°) über. Das *Anhydrid der Äthenyldi-m-homoanthranilsäure* (III.) (Blätter; F. 293°; zl. in Aceton, Eg., sonst wl.) entsteht neben dem durch Vereinigung von m-Homoanthranilsäure, dem Amid derselben und Essigs. gebildeten *Anhydridamid der Äthenyl-di-m-homoanthranil-*

säure (IV.) (Braune Blättchen aus A.; F. 278°; wl.) u. Acethomoanthranils. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1534; C. **88**. I. 785) bei andauerndem Kochen von roher m-Homoanthranils. mit Essigsäureanhydrid; es wird erst durch anhaltendes Kochen seiner alkal. Lsgg. in m-Homoanthranils. und Essigs. gespalten.

III. IV.



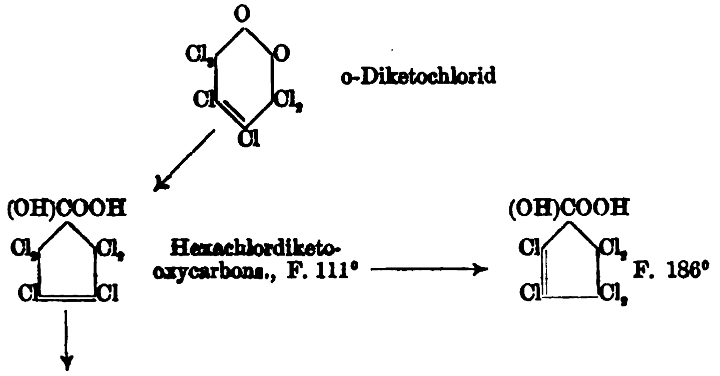
Die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Anthranilsäure (vgl. Böttinger, Liebig's Ann. **188**. 340; C. **77**. 658) ist eine sehr energische; doch kann die *Pyrotraubendianthranilsäure* (V.) (Gelbliche, am Licht sich verfärbende Nädelchen aus A.; F. 295°; zwl.; l. in SS. und Alkalien) in leicht zu reinigender Form erhalten werden, wenn man die Kondensation in W. oder Toluol vornimmt. — Phenylhydrazon, $C_{22}H_{20}N_4O_4$. Gelbe, zugespitzte Stäbchen; zl.; erweichen bei 165—170°, schm. bei

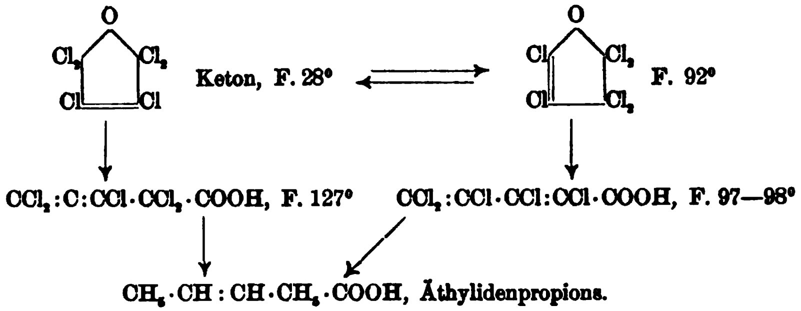
V. VI.

$CH_3 \cdot CO \cdot C \lessgtr \begin{matrix} N^1 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^2 \\ NH^1 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^2 \end{matrix}$ $CH_3 \cdot CO \cdot C \lessgtr \begin{matrix} N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COOH \\ HN \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COOH \end{matrix}$

250° unter Zers. — Die homologe *Pyrotraubendi-m-homoanthranilsäure* (VI.) krystallisiert aus W. oder A. in gelben, bez. grauen Nädelchen; F. 280° unter Zers.; ll. in SS., Alkalien, h. W., Eg.; l. in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl.; ihr Hydrazon, $C_{25}H_{24}N_4O_4$ (hellgelbe, konzentrisch gruppierte Nadeln aus A.; F. 206° unter Zers.) ist leichter l., als das Amidin selbst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1186—93. 14/6. [19/5.] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule. Lemberg.) Stelzner.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenole u. o-Diamine.* Vf. hat im Anschluß an die Chlorierung des o-Amidophenols (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2719; C. **88**. II. 1382. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 486; C. **89**. I. 510. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 814 u. 2200; C. **90**. I. 799 u. II. 432. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2104; C. **93**. II. 805. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3364; C. **95**. I. 332) die entsprechenden Verbb. des Toluols, Xylols u. Pseudocumols untersucht und festgestellt, daß sie mancherlei Verschiedenheiten zeigen und keine vollkommenen Analoga der Benzolderivate sind. Vf. faßt zuerst die Resultate der Chlorierung des o-Amidophenols und des Brenzkatechins zusammen. Die Formulierung ist zum Teil neu und stützt sich auf die Bestimmung der Affinitätskonstante der S. C_4Cl_5COOH (F. 127°), die **Fr. Küster** bei einer Verdünnung von $v = 64$ bis $v = 256$, $k = 6$ fand. Die wahrscheinlichsten Formeln sind jetzt:

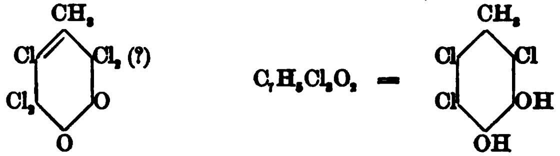




Bei den oben erwähnten Homologen des Benzols gelingt die Darst. der Diketochloride ungleich besser aus den o-Diaminen, als aus den o-Amidophenolen. Es wurden untersucht: 1. Ein *Diketochlorid*, $C_6Cl_5(CH_3)O_2$, aus 1,3,4-Amidokresol, resp. 1,3,4-Diamidotoluol (CH_3 : 1); daraus durch Sodalsg. eine sehr unbeständige Oxycarbonsäure, $C_5Cl_5(CH_3)OH \cdot COOH$ (neben einer beständigen indifferenten Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$), durch Oxydation hieraus ein Keton $C_5Cl_5(CH_3)O$, aus diesem durch Spaltung mit Alkali eine S. $C_4Cl_4(CH_3) \cdot COOH$ u. durch Reduktion eine ungesättigte Fetts. $C_4H_6(CH_3) \cdot COOH$; das Diketochlorid liefert bei der Behandlung mit $CaOCl_2$ ein Keton $C_5Cl_5(CH_3)O$, F. 92°, das dem hochschmelzenden Keton C_5Cl_6O aus o-Amidophenol analog ist. — 2. Ein isomeres *Diketochlorid*, $C_6Cl_5(CH_3)O_2$, aus 1,2,3,4,5,6-Trichlor-o-diamidotoluol (CH_3 : 1), das in seinem Verhalten, besonders im Verhalten der Pentenoxycarbons., $C_5Cl_5(CH_3)OH \cdot COOH$, eine gröſsere Ähnlichkeit mit dem der Derivate des o-Amidophenols aufweist. — 3. Ein *Diketochlorid*, $C_6Cl_4(CH_3)_2O_2$, aus 1,3,4,5-Diamidoxylol ($CH_3 : CH_3$ = 1 : 3); bei diesem lieſs sich eine Oxycarbons. der Pentenreihe nicht gewinnen und das entsprechende fl. Keton nicht rein darstellen. — 4. Ein *Diketochlorid* aus Pseudocumol, das aber nicht rein gewonnen, sondern nur durch seine Reduktionsprodd. charakterisiert wurde; keine Spaltungsprodd. Auch die Frage nach der Konstitution dieser Ketochloride wurde durch die Leitfähigkeitsbestimmungen von Fr. Küster beeinfluſst; die wahrscheinlichsten Formeln s. unten. Die Pentenketone reagieren mit Phenylhydrazin zum Teil unter B. von wohl charakterisierten Verbb., vielleicht Pyrazolidonderivaten.

1. Über die Einw. von Chlor auf o-Amido-p-kresol und o-Toluylendiamin: *1-Methylpentachlordiketo-R-hexen und Umwandlungsprodukte* von **F. Bergmann** u. **Br. Francke**. *1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexenhydrat* (I.), Darst. am

I. $C_6Cl_5(CH_3)O_2 \cdot 2H_2O$ =

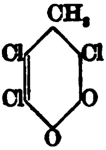


II. $C_7H_5Cl_3O_2$ =

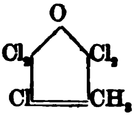
besten aus o-Toluylendiamin in Eg. und rauchender Salzs. durch erschöpfende Chlorierung; Ausbeute 75 % der Theorie. Farbl., prismatische Krystalle aus Bzl., F. 90°; sll. in Eg., A. u. Ä., schwerer l. in Bzl., fast unl. in Bzn.; das Krystallw. entweicht über H_2SO_4, die wasserfreie Verb. ist ölig. — *1,2,5,6-Methyldichlorbrenzkatechin* (II.), B. aus dem Diketohexen durch $SnCl_2$ in Eg. Kleine Nadeln aus W. oder Bzl., F. 179—180°; ll. in A., Ä., h. Bzl. u. h. Eg. Chlor liefert das Ketohexen zurück; konz. HNO_3 oxydiert zum o-Chinon. *Acetylverbindung*, $C_6(CH_3)Cl_2(OC_2H_3)O_2$, farblose Täfelchen aus Eg., F. 161°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Bzn. — *1,2,5,6-Methyltrichlor-*

o-benzochinon (III.) entsteht aus dem Brenzkatechin durch HNO_3 in Eg. Blutrotes, schweres, sandiges Pulver, F. 103°, in allen Mitteln außer W. ll. Reduziert sich leicht wieder zum Brenzkatechin. — *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5Cl_5(CH_3)OH \cdot COOH + H_2O$ ($CH_3 : OH = 1 : 3$), B. bei der Behandlung von Methylpentachlordiketo-R-hexen mit Soda in sehr schlechter Ausbeute (Hauptprodukt, $C_{12}H_6Cl_8O_2$, s. unten). Weiße Nadeln aus Bzl., F. 99,5°; ll. in A., Eg. und h. Ä., schwerer in Bzl., noch mehr in Lg. Wird durch Soda, Natriumacetat u. durch W. in die Verb. $C_{12}H_6Cl_8O_2$ übergeführt; Chroms. oxydiert zu fl. Keton, $C_5Cl_5(CH_3)O$. —

III.

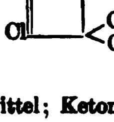
$C_7H_3Cl_3O_2$ = 

IV.

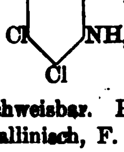
$C_5Cl_5(CH_3)O$ =  (?)

Acetylverbindung, $C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O)COOH$, kleine, weiße Nadeln aus Bzl., F. 161°. — *α-1-Methylpentachlor-3-keto-R-penten* (fl.) (IV.), B. aus der Pentenoxycarbonsäure durch Chromsäure. Hellgelbes Öl, D^{15}. 1,608, Kp_{35}. 160—165°. Durch NH_3 entsteht die *Verbindung* $C_5Cl_4(NH_2)(CH_3)O$, kleine Blättchen aus Bzl., F. 137°. — *β-1-Methylpentachlor-3-keto-R-penten* (V.), B. aus dem Ketohexenderivat durch Chlorkalk neben dem fl. Keton. Große, monokline (?) Krystalle aus Bzn., F. 92°; in allen Mitteln außer W. ll. NaOH wirkt verharzend, ebenso NH_3 in A. *Verbindung* (Pyrazolidonderivat ?) $C_5Cl(N_2H_2C_6H_5)_2(CH_3)O$, aus β-Methylpentachlor-R-penten. Dunkelrote Nadeln oder Blättchen aus Bzl., F. 200°; in A., Eg. und Aceton wl., leichter in Bzl. Wird durch $SnCl_2$ nicht verändert. — *β-Methylpentachlor-R-pentenoxycyanid*, β-$C_5Cl_5(CH_3)OH \cdot CN$, B. durch KCN in alkoh. Lsg. Dicke Nadeln aus Bzn., F. ca. 110°; ll. in Ä., Bzl. und A., wl. in k. Bzn. — *α-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, α-$C_4Cl_4(CH_3)CO_2H = CCl_2 : C(CH_3) \cdot CCl : CClCOOH$ (Küster ?), B. aus dem (fl.) α-Keton durch verd. Natronlauge. Farblose, kompakte Krystalle aus Bzl., F. 146°; ll. in Ä. und A., schwerer in k. Bzl. und Eg., swl. in k. Bzn. Der Methylester ist ein Öl. — *α-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6(CH_3)COOH = CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?). Darst. aus der gechlorten Butincarbons. durch Na-Amalgam. Helles Öl, $D^{19,5}_4$. 0,9874, Kp. 205—207° (korr.), Kp_{20}. 111—113°. *Dibromid der α-Methylbutylencarbonsäure*, $C_6H_{10}Br_2O_2$, vierseitige Säulen aus PAe., F. 104—105°. *Lakton der Methyloxyvaleriansäure*, $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ (?) [O-Brücke zwischen C und CO], aus der Butylens, durch Kochen mit verd. H_2SO_4. Wasserklares Öl, Kp. 205¼—205¾° (korr.), Kp_{25}. 85°. — *Indifferente Verbindung*, $C_{10}Cl_8(CH_3)_2O_2$, entsteht aus der Pentachloroxycarbons. mit W. oder Natriumacetat, $2C_5Cl_5(CH_3)OHCOOH = C_{10}Cl_8(CH_3)_2O_2 + 4HCl + 2CO_2$, daher bei der Darst. dieser S. Hauptprod. Kleine, farbl. Krystalle aus Eg., F. 182°; ll. in h. Eg. und Bzl., swl. in Bzn. Sehr beständig gegen Soda,

V.

$C_5Cl_5(CH_3)O$ = 

VI.

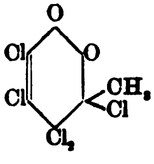


Oxydations- und Reduktionsmittel; Ketongruppe nicht nachweisbar. PCl_5 liefert bei 150° die *Verbindung* $C_{12}H_6Cl_8O$. Wachsweich, aber krystallinisch, F. 245—247° (im geschlossenen Rohr). — *Säure* $C_5Cl_5(CH_3)O_2 \cdot COOH$ entsteht neben der indifferenten

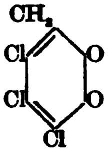
Verb. $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. Feine, kurze Nadeln aus Eg., F. 218° (unscharf); ll. in A., wl. in k. Ä. und Eg., swl. in Bzl. und Bzn. $(C_7H_3Cl_3O_4)_2Ba$, kleine, seidenartige Nadeln aus W. *Methylester*, $C_6Cl_3(CH_3)O_2 \cdot COOCH_3$, dicke, perlmutterglänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. 94,5°; ll. in Eg., h. Bzl. u. Methylalkohol, wl. in Bzn. Sodalsg., schneller Baryt, spalten die Säure.

2. Über die Einw. von Chlor auf Trichlor-o-diamidotoluol: *1-Methyl-2,3-diketopentachlor-R-hexen u. Umwandlungsprodukte*; von **W. Prenntzell.** Darst. des 1,4,5,6-Trichlortoluols nach Seelig mit einigen Modifikationen; daraus die Dinitro- und die Diamidoverb. *1,2,3,4,5,6-Diamidotrichlortoluol* (VI.), lange, weiße Nadeln aus A., F. 197—203°. Giebt kein salzsaures Salz; mit NO_2H entsteht eine Azimidoverb. — *1-Methyl-2,3-diketopentachlor-R-hexenhydrat* (VII.). Die Darst. dieser und der folgenden Verbb. ist mit einzelnen Abänderungen analog wie beim 1-Methyl-3,4-diketo-R-hexen. Lange, schwach gelbe Prismen aus Ä. + Bzn., F. 86—88°, sll. in Ä., ll. in Bzl. und Eg., schwerer in Bzn. Das W. entweicht über konz. Schwefels. Liefert ähnliche Verbb. wie das isomere Ketochlorid, nur ist die Oxy-R-pentencarbons beständiger u. geht weniger leicht in die indifferente Verb. $C_{12}H_6Cl_8O_2$ über. *1,4,5,6-Methyltrichlorbrenzkatechin*, $C_6CH^1_3,OH^2,OH^3,Cl^4,Cl^5,Cl^6$. Lange, weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 168°, in den meisten Mitteln, auch in h. W., ll. Eisenchlorid bewirkt eine violette Färbung. *Acetylverbindung*, $C_6(CH_3)Cl_3(OC_2H_3O)_2$, farblose Blättchen, F. 165°. *1,4,5,6-Methyltrichlor-o-benzochinon* (VIII.). Dunkelrote Nadeln aus Bzn., F. 98°, in allen organischen Mitteln sll. Reagiert wie die anderen o-Chinone. — *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5Cl_5(CH_3)OH \cdot COOH + H_2O \cdot (CH_3 : OH = 1 : 2)$. Durchsichtige, glänzende Krystallblättchen aus Bzl. + Bzn., F. 90°, ll. in Ä. und Bzl., weniger in Bzn., verliert im Vakuum W. und hat dann F. 123°. Ist in feuchtem Zustand sehr unbeständig, ebenso die Salze. *Acetylverbindung*, $C_5Cl_5(CH_3)(OC_2H_3O) \cdot COOH$. Große, wasserklare, monokline (?) Krystalle, F. 160°, ll. in h. Bzl., wl. in Ä. und Bzn. — *α-1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten* (flüssig), $C_5Cl_5(CH_3)O \cdot (CH_3 : O = 1 : 2)$. B. aus der Oxypentencarbons. durch Chroms. Schwach gelbliches Öl von campherähnlichem Geruch, D^{19}. 1,610, Kp_{40-45}. 155—156°, $[\alpha]_D^{21}$ 1,55127.

VII.

$C_6Cl_5(CH_3)O_2 \cdot 2H_2O =$  (Küster?)

VIII.

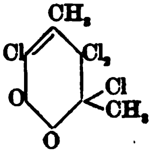
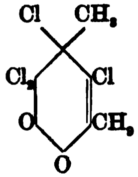
$C_7H_3Cl_3O_2 =$ 

Wird von Alkali gespalten. *Anilid*, $C_5Cl_4(NHC_6H_5)(CH_3)O$. Kleine, weiße Nädelchen aus A., F. 195°, ll. in h. A., Bzl., Eg., wl. in Ä. und Bzn. *Verbindung* mit Phenylhydrazin (Pyrazolidon?), $C_5Cl(CH_3)(N_2HC_6H_5)_2O$. Kleine, hellrote Nadeln, F. 202°, in den meisten organischen Mitteln wl. *β-1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten*, $C_5Cl_5(CH_3)O$ $(CH_3 : O = 1 : 2)$. B. neben dem flüssigen Keton aus Diketochlorid durch Chlorkalk. Große, wasserhelle Krystalle aus Ä.-Bzn., F. 91°, in Aussehen, Geruch u. Löslichkeit den anderen festen Ketonen ähnlich. Wird durch NH_3 und NaOH verharzt; Phenylhydrazin liefert eine rote Verb., F. 197°. — *β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, $C_6H_4Cl_4O_2 = CH_3 \cdot CCl:CCl \cdot CCl:CCl \cdot COOH$ (Küster ?). Dicke, klare Prismen aus Bzn., F. 145°, ll. in Bzl., A. und Ä., wl. in k. Bzn. Ist beim Kochen mit W. beständig. Die Alkalisalze sind ll. $(C_6H_3Cl_4O_2)Ba + 5H_2O$, feine, weiße Nadeln aus A. + Ä. — *β-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6(CH_3)COOH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?). Farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{28}. 120—123°, Kp_{760}. 203—204°. Die Salze sind wenig charakteristisch; $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, farblose Blättchen aus W., $C_6H_9O_2Ag$, kleine Kryställchen aus W. — *Indifferente Verbindung*,

$C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. B. aus dem Diketochlorid durch Soda aus der Pentenoxycarbons. durch Alkalien und aus dem α-Keton durch Reduktion. Kleine Nadeln aus Eg., F. 175°, zl. in Ä. und h. Eg., schwerer in A., Bzl. und Bzn.

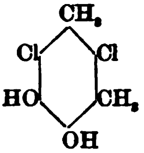
3. Über die Einw. von Chlor auf m-o-Amidoxy-m-xylol u. o-Diamido-m-xylol: *1,3-Dimethyl-4,5-diketotetrachlor-R-hexen u. Umwandlungsprodukte;* von Br. Francke. *m-o-Amidooxy-m-xylol,* $C_6H_2OH^4 \cdot NH_2{}^5(CH_3)_2{}^{1,3}$, wurde aus a-m-Xylidin durch Diazotierung u. Nitrierung u. Reduktion des Nitroxylenols gewonnen. Schwach braun gefärbte Blättchen aus A., F. 133—134°, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., fast unl. in W. und Bzn. Ist an der Luft ebenso wie das Chlorhydrat recht beständig. — *1,3-Dimethyl-4,5-diketotetrachlor-R-hexenhydrat* (IX.) (die erste Formel ist aus chemischen, die zweite aus physik.-chemischen Gründen wahrscheinlicher). Darst. aus dem Amidoxylenol oder aus o-Diamido-m-xylol durch Chlor. Klare Prismen (monoklin?),

IX.

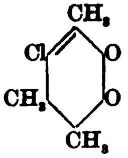
$C_8H_8Cl_4O_2 \cdot 2H_2O =$  oder 

F. 63°, wird wieder fest und schmilzt bei ca. 130° zum zweiten Male, ll. in Ä. und Eg., wl. in Bzl., fast unl. in W. u. Bzn. Im Vakuum entweicht das Krystallwasser und es bleibt ein Öl zurück, das wieder W. aufnimmt unter Regenerierung der Krystalle. Ist gegen W. und A. auch in der Wärme sehr beständig. Die Derivate sind im allgemeinen denen der Monomethyldiketohexene ähnlich, durch Alkalien entsteht aber keine Oxypentens., sondern nur eine indifferente Verb. $C_{14}H_{12}Cl_4O_3$ neben einer kleinen Menge einer S. $C_5Cl(CH_3)_2O_2 \cdot COOH$ unbekannter Konstitution. *Methylat,* $C_6Cl_4(CH_3)_2O(OH)(OCH_3)$, aus Diketohydrat beim Kochen mit Methylalkohol. Wasserhelle, monokline (?) Prismen, F. 118—120° (unscharf). — *1,3-Dimethyl-2,6-dichlorbrenzkatechin* (X.). Krystallisiert nicht, sondern bildet schleimige Massen, F. 149° (unscharf); sublimiert bei 110—120°, ll. in Eg., A., Ä., schwerer in Bzl., swl. in k. Bzn., W. u. Salzs., ll. in Alkalien. *Acetylverbindung,* $C_6Cl_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)_2$, kleine Kryställchen aus Eg., F. 161°. — *1,3-Dimethyl-2,6-dichlor-o-chinon,* $C_6Cl_2{}^{2,6}(CH_3)_2{}^{1,3}O_2{}^{4,5}$, dunkelrotes, krystallinisches Pulver, F. 108°, in allen Mitteln außer W. sll. — *β-Dimethyltetrachlorketo-R-penten,* $C_5Cl_4(CH_3)_2O$ ($CH_3:CH_3:O = 1:3:5$). B. aus dem

X.



XI.

$C_9H_9ClO_2 =$ 

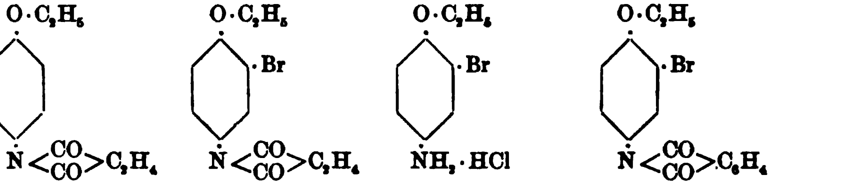
Diketohexen durch Chlorkalk neben dem flüssigen α-Keton, dem es durch Ausfrieren entzogen wird. Große, monokline Krystalle aus Bzn. beim Verdunsten, F. 60°, ähnelt den β-Ketonen der Toluolreihe. — *α-Dimethyltetrachlorketo-R-penten* (flüssig), $C_5Cl_4(CH_3)_2O(CH_3:CH_3:O = 1:3:5)$, wurde nicht ganz rein gewonnen, da sich das β-Keton nicht vollkommen entfernen läßt. Öl, Kp_{30}. 135°, liefert bei der Spaltung mit Alkali: *Dimethyltrichlorbutincarbonsäure,* $C_7Cl_3H_7O_2 = C(CH_3)Cl:CCl \cdot C(CH_3):CCl \cdot COOH$ (?). Rhombische Tafeln aus Bzn., F. 112°. Durch Reduktion entsteht daraus: *Dimethylbutencarbonsäure,* $C_4H_5(CH_3)_2COOH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?).

Öl, addiert Brom, liefert ein bei 47—48° schmelzendes Lakton, $C_7H_{11}O_2Ag$, weifser Nd. — *Verbindung* $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$ aus Diketochlorid durch Soda neben einer Säure $C_5Cl(CH_3)_3O_2 \cdot CO_2H$ gewonnen. Monokline (?), glänzende Krystalle aus Eg., F. 173°, ll. in Ä., Bzl., rauchender HNO_3, schwerer in A. und Eg., fast unl. in W. Gegen die meisten Reagenzien sehr beständig. — *Säure* $C_5Cl(CH_3)_3O_2 \cdot CO_2H$, B. s. oben. Feine, weifse Nädelchen aus Eg. oder W., F. 185°, ll. in Eg., A. und Ä., wl. in k., leichter in h. Bzn., Bzl., W. Ammoniumsalz weifse Blättchen aus A. $C_8H_8ClO_4Ag$, weifses, krystallinisches Pulver. *Methylester*, $C_5Cl(CH_3)_3O_2 \cdot COOCH_3$. Kleine, weifse Krystalle aus Bzn., F. 61,5°, ll. in Ä., Bzl., Methylalkohol, schwerer in Bzn.

4. Über die Einw. von Chlor auf o-Diamidopseudocumol; von **Fr. Hodes.** Das Einwirkungsprod. von Chlor auf o-Diamidopseudocumol hat die Eigenschaften eines Diketochlorides, ist aber ölig; das Öl giebt das normale Reduktionsprod. aber keine Spaltungsprodd. mit Soda oder Chlorkalk. — *1,4,5,6-Trimethylchlorbrenzkatechin*, $C_9H_{11}ClO_2 = C_6(CH_3)^1(CH_3)^4(CH_3)^5(OH)^2(OH)^3Cl^6$. B. durch Zinchlorür gewonnen. Schleimiger Nd. (feine Nädelchen?) aus verd. A., F. 131—132°, ll. in A., Bzl. u. Eg., weniger in W. *Acetylderivat*, $C_6(CH_3)_3Cl(OC_2H_3O)_2$. Glänzende, farblose Blättchen aus Eg., F. 162—163°, zl. in Ä., Eg., A., Bzl., wl. in Bzn. *1,4,5,6-Trimethylchlor-o-chinon* (XI.). B. aus dem Brenzkatechin d. HNO_3 in Eg. Kleine, dunkelrote Krystalle aus Bzn., F. 96—97°. Reagiert wie die anderen o-Chinone. (Liebig's Ann. **296**. 135—219. 21/5. [13/3.]. Marburg. Univ.-Lab.) Rassow.

A. Piutti, *Über ein o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid (Bromopyrantin).* Um zu prüfen, ob die pharmakologische Wirkung des „*Pyrantins*" [= p-Äthoxyphenylsuccinimid (I.)] durch den Eintritt eines Br-Atoms verändert wird, hat Vf. durch Einw. des Halogens auf die Eg.-Lsg. genannten Imids das *o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid* (II.) dargestellt. (Dünne, gelbe Nadeln aus A.; F. 150—151°; ll. in A., $CHCl_3$, Eg.; zl. in W., Ä.). Die Konstitution dieser dem kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 477; C. **97**. I. 751) von Hodurek untersuchten o-Bromphenacetin nahe verwandten Verb. wurde wie folgt erschlossen: Einw. konz. HCl in alkoh. Lsg. ergiebt *Bernsteinsäure* und *o-Brom-p-phenetidinchlorhydrat* (III.) (Glänzende Blättchen, bez. platte Nadeln; zers. bei 256—257° unter Violettfärbung; giebt mit $FeCl_3$ + HCl

I. II. III. IV.



violette Indophenolrk., mit K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, K_3FeCy_6 wl., gut krystallisierte Salze, die leicht oxydierbar sind.) Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats wird *o-Brom-p-phenetidin*, $(NH_2)^4 \cdot (Br)^2(OC_2H_5)^1 \cdot C_6H_3$, als braunes Öl durch Na_2CO_3 abgeschieden, das — entgegen den Befunden von Staedel (Liebig's Ann. **217**. 69; C. **83**. 520) — bei der Destillation ($Kp._{25}$ ca. 200°) als farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl übergeht und alsdann krystallinisch erstarrt. Aus Ä. grofse, am Licht sich bald dunkel färbende Tafeln (F. 47,2—47,5°; Hodurek (l. c.) 46°), die E. Scacchi krystallographisch untersucht hat.

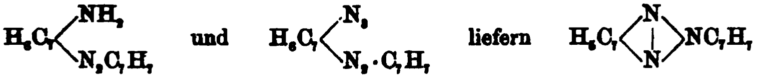
o-Brom-p-äthoxyphenylphtalimid (IV.) aus o-Brom-p-phenetidin und Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 200°. Farblose Nadeln aus Eg.; F. 195—196°; auch durch Bromieren von *p-Äthoxyphenylphtalimid*, $(C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (NC_8H_4O_2)^4$, (F. 204°) erhältlich. — *o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1 \cdot (Br)^2 \cdot NH \cdot CO \cdot$

$C_6H_4 \cdot COOH$ (Nadeln aus verd. A.; F. 149—150°; wl. in W., $CHCl_3$, Ä.; durch h. W. zum Teil zers. — Ag-Salz, $C_{12}H_{13}NO_4Br \cdot Ag$; krystallinisch) wird durch HCl aus der Lsg. des o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimids in wss.-alkoh. KOH gefällt. — Darstellung des o-Brom-p-phenetidins (III.): *p-Nitrophenetol* $(C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^4$ giebt, mit 2 Mol. Br auf dem Wasserbad erhitzt, *o-Brom-p-nitrophenetol* (stark lichtbrechende Prismen aus A.; F. 98°); dieses läfst sich von $SnCl_2$ + HCl leicht zu o-Brom-p-phenetidinchlorhydrat (III.) reduzieren.

Die physiologische Unters. (durch GIOFFREDI) ergab, dafs salzs. o-Brom-p-phenetidin stark toxisch wirkt; es rief bei den Versuchstieren, nach starker Herabsetzung der Körpertemperatur, den Tod infolge baldiger Lähmung des Herzens und der Lunge hervor; auf Blut wirkt es energisch ein unter Umwandlung des Oxyhämoglobins in Metahämoglobin. — Brompyrantin ist, wohl infolge seiner Unlöslichkeit, wirkungslos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1170—74. 14/6. [April.] Univ. Neapel.)

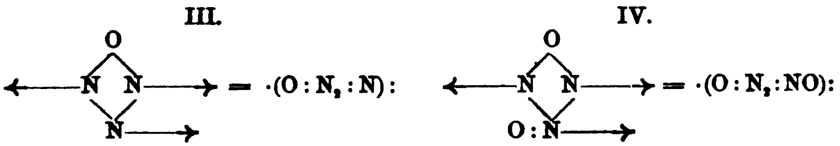
STELZNER.

C. Willgerodt, *Über Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosoazimidoverbindungen.* Vf. giebt einen geschichtlichen Rückblick über die Entdeckung der Azimidoverbb. durch HOFMANN, LADENBURG, GRIESS u. ZINCKE. Es giebt nach ZINCKE zwei Arten: 1. Eigentliche Azimidoverbb. mit der Gruppe ═N—N : N— (Formel von LADENBURG-KEKULÉ), die aus o-Diaminen durch salpetrige S. entstehen, schwache Basen und SS. sind, Alkylverbb. geben und Jodalkyle addieren, und 2. Pseudoazimidoverbb. mit der Gruppe $\begin{matrix}-N\\ |\\ -N\end{matrix}>N-$, die aus o-Amidoazokörpern durch Oxydation u. durch Spaltung der aus ihnen darstellbaren Diazoimide entstehen:



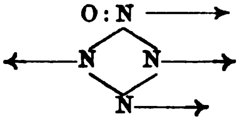
An diese Pseudoazimide schliefsen sich die vom Verf. aus o-Nitrohydrazinen, o-Nitroazoverbb. und o-Nitroazimiden dargestellten Verbb. nach den neueren Unterss. an. Es ergiebt sich dabei eine neue Auffassung für die alten Dinitrosoazoverbb, die als Aznitrosoverbb. erscheinen, und für alle anderen oben erwähnten Verbb. Verf. teilt die ganze Gruppe neu ein: I. Azimidoverbb. (Pseudoazimidoverb.), denen die dreiwertige Gruppe I. eigen ist, z. B. p-Nitroso-s-phenylenazimidobenzol, früher Dinitrosoazobenzol, $H_4C_6 \cdot (\overset{1}{N}_2 : \overset{2}{N}) : C_6H_4\overset{4}{N}O_2$. — II. Aznitrosoverbb., charakterisiert durch die dreiwertige Aznitrosogruppe II.: z. B. m-Chlor-o-phenylenaznitroso-

benzol, früher o-Nitroso-m-chlorazobenzol, $H_3C_6 \cdot (\overset{1}{N}_2 : \overset{2}{N}O) : C_6H_4\overset{5}{C}l$. — III. Oxazimidoverbb., gekennzeichnet durch die dreiwertige Oxazimidgruppe III., z. B. p-Nitrophenylenoxazimido-p-brombenzol, früher Dinitrosophenyl-p-bromazoxybenzol, $BrH_4C_6 \cdot (O : N_2 : N) : C_6H_3NO_2$. — IV. Oxaznitrosoverbb., gekennzeichnet durch



die dreiwertige Oxaznitrosogruppe IV., z. B. p-Nitrophenylenoxaznitroso-m-chlorbenzol, früher Nitronitroso-m-chlorazoxybenzol, $ClH_4C_6\cdot(O:N_2:N):C_6H_4NO_2$. — V. Nitrosazimidoverbindungen, die wahrscheinlich die (vierwertige?) Nitrosazimidogruppe V. enthalten, z. B. a-Nitro-v-phenylinnitrosazimido-p-brombenzol, $BrH_4C_6\cdot(ON:N_2:N):C_6H_3NO_2$, früher s. Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol. —

V.



$= \cdot(ON:N_2:N):$

Die Konstitution der drei letzten Gruppen von Verbb. ist noch nicht vollkommen sichergestellt. — Der Vf. giebt ferner in einer Anmerkung Vorschläge zu einer rationellen Nomenklatur der Stickstoffverbb., deren Benennung sich an die Kohlenstoffverbb. anschliefst. Die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 375—98. 17/6. Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) RASSOW.

L. van Scherpenzeel, *Das Nitril der p-Chlorbenzoësäure.* p-Chloranilin wird bei ca. 65° in HCl-Lsg. diazotiert und bei etwa 90° mit Kupfercyanürlsg. umgesetzt. Das neue Nitril, feine, weifse Nadeln aus A., F. 90°, Kp_{760}. 223°, ist flüchtig mit Wasserdämpfen, swl. in W., sll. in A., Ä. u. Bzl., wird durch Erwärmen mit H_2SO_4 (3 : 1) in p-Chlorbenzoës., F. 234—235°, durch Erwärmen mit konz. HCl in das Amid der p-Chlorbenzoës., F. 175°, verwandelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 113 bis 115. 24/6. [März.] Leiden. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) FROMM.

W. B. Shober und **H. E. Kiefer**, *Die Einwirkung gewisser Alkohole auf a-m-Diazoxylolsulfonsäure.* a-m-Xylidinsulfons. wurde nach JACOBSON und LEDDERBOGE dargestellt, mit W. zu einem Brei angerührt und durch Einleiten der aus Arsentrioxyd u. Salpeters. entwickelten Gase in *a-m-Diazoxylolsulfonsäure* verwandelt. Die Ausbeute betrug 94% der theoretischen. Bei der Erhitzung mit Methylalkohol bei Atmosphärendruck entstand als Hauptprod. Methoxyxylolsulfons., in geringerer Menge Xylolsulfons. Bei 400 mm Quecksilberüberdruck bildete sich unter Einw. von Methylalkohol sehr wenig Xylolsulfons., viel Methoxyxylolsulfons. Äthylalkohol verwandelte bei Atmosphärendruck die Diazos. zum geringeren Teil in Xylolsulfons., zum gröfseren in Äthoxyxylolsulfons.; bei einem Überdruck von 360—380 mm Quecksilber entstand von der ersteren S. sehr wenig, von der letzteren viel. Auch bei 900 mm Überdruck entstanden beide SS. und die Xylolsulfons. in sehr geringer Menge. Beim Kochen mit Propylalkohol bei 820—840 mm Überdruck giebt a-m-Diazoxyxylolsulfons. neben wenig Xylolsulfons. viel Propoxyxylolsulfons.

Das Bariumsalz der a-m-Methoxyxylolsulfons. wurde mit der theoretischen Menge Schwefels. versetzt u. die freie *a-m-Methoxyxylolsulfonsäure* wurde abgeschieden. Sie bildet, aus W. umkrystallisiert, farblose Nadeln, ist sll. in W., A. u. Ä., wl. in Bzl. u. zersetzt sich beim Erhitzen. Das Kaliumsalz, $C_6H_2\cdot CH_3{}^1\cdot CH_3{}^3\cdot OCH_3{}^4\cdot SO_3K + {}^1/_2 H_2O$, bildet dünne, gelbe Nadeln, ist sll. in W., ll. in verd. A., wl. in konz. A. Das Bariumsalz, $C_{18}H_{22}S_2O_8Ba + 4H_2O$, bildet gelbe Aggregate dünner Nadeln oder kleine, glänzende Tafeln, ist ll. in W., wl. in 80%ig. A. Das Kupfersalz, $C_{18}H_{22}S_2O_8Cu + 4H_2O$, bildet wasserhaltig apfelgrüne Nadeln, wasserfrei gelbe Krystalle, ist l. in W., wl. in A. Das Zink- u. das Natriumsalz sind gleichfalls ll. in W., wl. in A. Das aus dem Kaliumsalz dargestellte *a-m-Methoxyxylolsulfonamid*, $C_9H_{13}SNO_3$, bildet dünne, weifse Nadeln, F. 90°, ist unl. in k. W., swl. in h. W., l. in A.

a-m-Propoxyxylolsulfonsäure wurde aus dem Bariumsalz durch Zers. mit Schwefels. dargestellt. Grofse, anscheinend rhombische Tafeln (aus W.) oder dünne Nadeln (aus

A.), sll. in W. und A. Das Bariumsalz, $C_{22}H_{30}S_2O_8Ba + 3H_2O$, bildet Krusten schwach gelber Nadeln oder Tafeln u. ist in W. u. in A. zl. Das in kleinen, gelben Nadeln oder quadratischen Tafeln krystallisierende Kaliumsalz, $C_{11}H_{15}SO_4K + H_2O$, ist in W. u. in A. ll. Das Zinksalz, $C_{22}H_{30}S_2O_8Zn + 5H_2O$, bildet schöne, durchsichtige, hellgelbe Blättchen oder Säulen und ist in W. sll., in A. weniger l. Aus dem Kaliumsalz wurde das *a-m-Propoxyxylolsulfonamid*, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot OC_3H_7$ SO_2NH_2, dargestellt; dünne Nadeln, F. 146°, swl. in W., ll. in A.

a-m-Methoxyxylolsulfonamid wurde in wss. Suspension mit Kaliumpermanganat bei 90—96° 20 Stdn. behandelt. Es entstand eine bei 270—275° unter Zers. schm. dünne, weiße Krystalle bildende, stickstofffreie Substanz mit 34,16% C und lange spießige, weiße Krystalle vom F. 236—238°. Letztere haben die Zusammensetzung einer *Methoxysulfamintoluylsäure*, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot COOH \cdot OCH_3 \cdot SO_2NH_2 + H_2O$; die S. ist in W. und Ä. wl., in A. leichter l. Das Bariumsalz, $C_{18}H_{22}S_2N_2O_{10}Ba + 7H_2O$, bildet aus 50%ig. A. tafelförmige Krystalle; das Calciumsalz, $C_{18}H_{22}S_2N_2O_{10}Ba + 7H_2O$, bildet gleichfalls flache Tafeln. (Amer. Chem. J. **19**. 381—93. Mai. Lehigh University.) BODLÄNDER.

A. Hantzsch u. F. Mollwo Perkin, *Zur Kenntnis der Diazoamidoverbindungen.* Vff. haben beobachtet, daß aus p-Chlor-, p-Brom- u. (wahrscheinlich) auch aus p-Joddiazoniumsalzen u. Anilin, sowie auch umgekehrt aus substituierten Anilinen und Diazoniumsalzen außer den normalen, konstant und hochschmelzenden Diazoamidobenzolen: $C_6H_5N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot X$ unter Bedingungen, die nicht fixiert werden konnten, zuweilen tief und unscharf schmelzende Substanzen, jedoch von genau derselben Zus. und völlig gleichem chemischen Verhalten, entstehen. Die Annahme von Stereoisomerie, sowie von Verunreinigung durch die isomeren Amidoazokörper, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3X \cdot NH_2$, haben Vff. ausgeschlossen (letztere durch Bestimmung des Diazostickstoffes) u. die Existenz fester Lsgg. von halogenfreien u. dihalogenisierten Diazoamidobenzolen, welche bei obigen Prozessen nebenher immer entstehen, in der Monohalogenverb. sehr unwahrscheinlich gemacht. Auch das Vorhandensein einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung, die im stande wäre, ohne die Analysenzahlen auch nur im geringsten zu beeinflussen, den F. nur 30—40° herabzudrücken, ist nicht anzunehmen; am wahrscheinlichsten ist deshalb die Hypothese, daß in den beiden „Modifikationen" Strukturisomere der Formeln $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4X$ und $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_4X$ vorliegen. Der längst bekannten, hochschmelzenden Modifikation wäre die erstere zu geben, während die tiefschmelzenden Substanzen, entsprechend ihren wechselnden FF., Gemische beider Typen darstellen dürften.

Von Thatsächlichem wird Folgendes bekannt gegeben: Neben dem normalen *p-Bromdiazoamidoamidobenzol*, $C_6H_5N : N \cdot NHC_6H_4Br$, welches sowohl aus $BrC_6H_4 \cdot N_2Cl$ und $C_6H_5 \cdot NH_2$, als auch aus $BrC_6H_4 \cdot NH_2$ und $C_6H_5N_2Cl$ entsteht, bildete sich, in etwa 1/4 der Verss., ohne nachweisbare Ursache eine Substanz, deren F. zwischen 65—85° lag (den F. der normalen Verb. fanden Vff. bei 104—105°), die meist in Gestalt eines dunklen, sandig-körnigen Pulvers, aber auch als lichtgelbe Krystalle erhalten wurde, und deren Mol.-Gew. das der Formel $C_{12}H_{10}N_3Br$ entsprechende war. Beide Modifikationen gaben bei der Spaltung durch SS. Anilin, p-Bromanilin, Phenol und p-Bromphenol und lieferten mit Phenylisocyanat *Diazobenzol-monobromdiphenylharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CON(C_6H_4Br)N : NC_6H_5$ (Krystalle aus Aceton oder $CHCl_3$ + A., deren F. bei 132° liegt [GOLDSCHMIDT u. MOLINARI fanden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2577; C. **88**. 1360) 115°] durch konz. HCl werden sie in nur durch Spuren von Br verunreinigtes Phenol, N u. *Monobromdiphenylharnstoff*, $C_6H_4BrNH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom Zers.-Punkt 230—240° zerlegt). — Ganz analoge Resultate wurden beim *Chlordiazoamidobenzol*, $C_{12}H_{10}N_3Cl$ erhalten; die normale Modifikation $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NHC_6H_4Cl$ schm. bei 87—88°; der F., der wiederum nur in 1/4 der Fälle gewonnenen anormalen

$C_6H_5NH \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$ (?) lag meist bei etwa 65°, einmal bei 56—57°. Die Bestimmung der Mol.-Refraktion ergab, von PERKIN sen. ausgeführt, eine Differenz von 0,656 (134,221 für eine Substanz vom F. 88°, 134,887 für eine solche vom F. 72—74°), welche aufserhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen liegt. Beide Substanzen wurden von Phenylisocyanat in gleicher Ausbeute in *Diazobenzol-monochlordiphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, übergeführt. (Seideglänzende Nadeln aus Aceton; zers. bei 126—127°). — Beim *p-Joddiazoamidobenzol*, $C_{12}H_{10}N_3J$, wurde nur einmal ein bräunlich-sandiges Pulver vom F. 77—78° (nach dem Auflösen in $CH_3 \cdot OH$ und Ausfällen mit W.: 79—85°) beobachtet, sonst entstand stets die normale Modifikation $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NHC_6H_4J$ (goldgelbe Nadeln aus Lg.; F. 118—119°; färbt sich am Licht bald grünlichbraun; F. des Phenylisocyanat-Additionsprod. 132°). — *p-Dijoddiazoamidobenzol*, $C_6H_4JN : N \cdot NHC_6H_4J$, aus p-Joddiazoniumchlorid u. p-Jodanilin, schm., aus Bzl. u. Lg. umkrystallisiert, bei 165—166°. — *p-Chlor-brom-diazoamidobenzol*, $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ entsteht aus $p\text{-}ClC_6H_4 \cdot N_2Cl + p\text{-}BrC_6H_4 \cdot NH_2$ oder aus $p\text{-}BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + p\text{-}ClC_6H_4 \cdot NH_2$ nur in einer Modifikation: Gelbe Nadeln aus Lg.; F. 138—139°. — Nur in einer Modifikation wurden ferner erhalten: *Diazoamidobenzoltoluol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; F. 90—91°. — *m-Nitrodiazoamidobenzol* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^3$; F. 129°. — *m-p-Dinitrodiazoamidobenzol*, $(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)$; F. 223—224° (nach wiederholtem Umkrystallisieren der Verb. aus Aceton; MELDOLA u. STREATFEILD (J. Chem. Soc. London **55**. 416; C. **88**. 924) fanden 212—213°, bez. bei raschem Erhitzen: 220—230°).

Zum *Reinigen von Diazoamidokörpern* empfehlen Vff. das folgende, ihnen von SCHRAUBE angeratene Verf.: Umkrystallisieren der Verbb. aus mit KOH oder NaOH versetztem Methyl- oder Äthylalkohol, wobei ein geringer Wassergehalt unschädlich ist. Es bilden sich Alkalisalze, die auch beim Erwärmen beständig sind, welche jedoch — abgesehen von besonderen Fällen, z. B. bei der Diazoamidoverb. des p-Nitranilins — nicht als solche auskrystallisieren, sondern die freie Diazoamidoverb. abscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1394—1412. 28/6. [Mai] Würzburg.) STELZNER.

A. Hantzsch und **F. Mollwo Perkin**, *Zur Wanderung von Diazogruppen*. Läſst man Diazoniumchlorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$, u. p-Bromanilin $BrC_6H_4 \cdot NH_2$ in methylalkoh. Lsg. auf einander einwirken, so erhält man stets, wie im vorangehenden Ref. bereits erwähnt, ein durch *p-Dibromdiazoamidobenzol*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ (F. 146 bis 147°) verunreinigtes Monobromdiazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NHC_6H_4Br$; ganz analog verläuft die Rk. zwischen Diazoniumchlorid und p-Chlor- und p-Jodanilin. Das Auftreten der dihalogenisierten Verb., welche unter den von den Vff. gewählten Bedingungen niemals bei Einw. von halogenisierten Diazoniumchloriden auf Anilin beobachtet wurde, ist deshalb bemerkenswert, weil die anzunehmende Wanderung der Diazogruppe hier vom positiven $C_6H_5 \cdot$ zum negativen $\cdot C_6H_4Br$ erfolgt ist:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2N \cdot C_6H_4Br = C_6H_5 \cdot NH_2 + Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br.$$

(Über derartige Wanderungen von Diazogruppen vergl. auch: GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2190; C. **82**. 707; SCHRAUBE und FRITZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 287; C. **96**. I. 595).

Einwirkung von $HgCl_2$ *auf Diazoamidobenzol*. Giebt man unter Kühlung zur Lsg. von Diazoamidobenzol in Bzl. überschüssige alkoh. $HgCl_2$-Lsg., so fällt eine krystallinische Substanz aus, die in Aceton z. Tl. l., z. Tl. unl. ist. Nach ihren Eigenschaften dürfte die in Aceton l. Verb. ein *Doppelsalz von Diazoniumchlorid mit* $HgCl_2$, die in Aceton und auch sonst fast unl. Verb.. welche nicht direkt kuppelt und beim Kochen mit verd. SS. Phenol giebt, *Quecksilberdiazoamidobenzol* sein. In der ursprünglichen Mutterlauge fand sich, was wegen der in diesem Falle durch $HgCl_2$ bewirkten Umlagerung interessant ist, ein *Doppelsalz von Amidoazobenzol mit* $HgCl_2 \cdot$

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HgCl_2$. Rotgelbe, perlmutterartig schimmernde Tafeln, die sich bei 165° dunkel färben und bei 170° schm.; ll. in Aceton; zl. in A., Ä.; unl. in Lg.; Kochen mit HCl veranlaſst keine Zers., sondern erzeugt eine tiefrote Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1412—15. 28/6. [Mai]. Würzburg). STELZNER.

J. **Moitessier**, *Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallbromiden.* Bei der Fortsetzung der gemeinsam mit VILLE unternommenen Arbeit (S. 103) wurden folgende Verbb. erhalten: *Phenylhydrazinzinkbromid*, $ZnBr_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, weiſse Blättchen, wl. in k. W., A., l. in w. W. u. A. — *Phenylhydrazinkadmiumbromid*, $CdBr_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, Blättchen, wl. in W. und A. — *Phenylhydrazinmagnesiumbromid*, ll. in W. und A. — Auch Kobalt- u. Nickelbromid geben krystallisierte Doppelverbb., wie auch die Jodide der Metalle der Magnesiumreihe sich mit Phenylhydrazin verbinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1306—8. [8/6.*].) HESSE.

H. **Causse**, *Einwirkung von Chloralhydrat auf Phenylhydrazin. Diphenylglyoxazol und seine Derivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 547—52. 5/6. — C. **97**. II. 111.) HESSE.

William J. Comstock, *Über die Molekularumlagerung der Oxime mit Hilfe gewisser Metallsalze.* Behandelt man eine Lsg. eines Oxims, z. B. von Benzaldoxim in Toluol, in der Kälte mit Kupferchlorür, so entsteht eine krystallisierte Verb. von zwei Molekülen des Aldoxims mit einem Molekül Kupferchlorür, (CuCl), aus welcher nicht das angewandte Antialdoxim, sondern das Synaldoxim abgeschieden wird. Erwärmt man die Lsg. der Kupferverb. in Bzl. oder Toluol, so scheidet sich Kupferchlorür aus, u. das Aldoxim geht in das Amid oder substituierte Amid über. Diese Umlagerung tritt nicht immer ein und ist, wenn sie eintritt, nicht immer glatt. Die Tendenz zur B. der Kupferchlorürverb. des Synaldoxims ist so groſs, daſs Kupferchlorid durch einen Teil des Aldoxims, resp. des daraus abgespaltenen Hydroxylamins reduziert wird, während der Rest des Aldoxims mit dem Kupferchlorür reagiert. — Ähnlich wie Kupferchlorür reagiert Kupferbromür und Antimontrichlorid.

Kupferchlorürbenzsynaldoxim, $(C_6H_5CH:NOH)_2CuCl$, bildet farblose Nadeln, die sich in der Lsg. u. noch schneller an der Luft dunkelgrün färben. Es ist in Toluol wl. und wird durch PAe. gefällt. Behandelt man es mit k. verd. Natronlauge, so wird die Verb. zersetzt, und aus dem Filtrat vom Kupfernd. wird durch CO_2 das Benzsynaldoxim in Krystallen abgeschieden. Setzt man Benzantialdoxim zu einer k. gesättigten Lsg. von Kupferchlorür in konz. Salzs., so scheiden sich kleine, gelbe Nadeln einer Substanz aus, die das Aldoxim als Synaldoxim enthält, und welche durch W. unter B. des Kupferchlorüroxims zers. wird. Bei der Umlagerung durch Erwärmen der Toluollsg. der Kupferchlorürverb. wird das Kupferchlorür mit harziger Substanz verunreinigt ausgeschieden. Das Benzamid wird leicht rein erhalten; als Nebenprodd. entstehen Benzaldehyd und wahrscheinlich Benzonitril. *Zimmtaldoxim* giebt mit Kupferbromür eine in gelben Nadeln krystallisierende *Verb.* $(C_9H_8:NOH)_2CuBr$, die durch Kochen der Lsg. in Toluol die BECKMANN'sche Umlagerung giebt. *Önanthaldoxim* giebt, mit Kupferbromür in Lg. erwärmt, eine in schönen, durchsichtigen Prismen krystallisierte Verb. *Kupferchlorüracetoxim*, C_3H_6NOH, kann durch direkte Einw. von Kupferchlorür in Bzl., Toluol oder Lg. auf Acetoxim dargestellt werden und krystallisiert in farblosen, durchsichtigen Tafeln oder schiefen Prismen, die sich an der Luft schnell gelb färben und bei 80—96° unscharf schm. Bei der Einw. von Kupferchlorid auf Acetoxim, entsteht dieselbe Verb. Das *Kupferbromüracetoxim*, $(C_3H_6NOH)_2CuBr$, zers. sich weniger leicht an der Luft, als das Chlorür, ist weniger l. und schm. bei 121—122°. Es bildet hexagonale Tafeln oder dicke, schiefe Prismen. Beim Kochen der Lsg. der Kupferchlorür- oder Kupferbromürverb. in Toluol und Dest. des Prod. mit Kalilauge tritt Zers. ein, ohne daſs Methylamin entsteht. Die *Kupferchlorürverbindung des Acetophenonoxims* bildet dünne, farblose

Tafeln; die Umlagerung beim Kochen verläuft nicht glatt. Die *Kupferchlorürverbindung des Benzophenonoxims* ($[C_6H_5]_2C:NOH)_2CuCl$ wird durch Behandlung der Lsg. des Oxims in Methylalkohol mit Kupferchlorür und einigen Tropfen Salzs., kurzes Erwärmen auf 60°, Filtration vom Kupferchlorür und Abkühlen der Lsg. in kleinen, dicken, gelben Tafeln erhalten. Setzt man Benzophenonoxim in kleinen Portionen zu Antimontrichlorid und erhitzt wenig über dessen F., wäscht das Prod. mit einem Gemisch von A. und verd. Salzs. und krystallisiert aus A., so erhält man eine gute Ausbeute von Benzanilid. (Amer. Chem. J. **19**. 484—92. Juni. New-Haven). Bodl.

E. Erlenmeyer jun., *Über die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen.* Basen von der Zus. des *Diphenyloxäthylamins*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5)NH_2$, sind auf folgenden Wegen erhalten worden. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Glykokoll oder durch Reduktion des Benzoïnoxims, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ (Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 295; C. **96**. I. 598) und durch Reduktion des Benzoïnoxims, bez. Benzilmonoxims, $C_6H_5CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ (Goldschmidt, Polonowska, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 492. **21**. 483; C. **87**. 489. **88**. 404; Söderbaum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2522; C. **95**. II. 1077). Das Ergebnis der vorliegenden Unters. ist, daſs es im Sinne der van't Hoff'schen Theorie zwei Diphenyloxäthylamine giebt, von den FF. 129—130°, bezw. 163°. Das *Chlorhydrat* des ersteren krystallisiert aus W. monoklin, aus $CH_3 \cdot OH$ in sechsseitigen Blättchen, die Krystall-Methylalkohol enthalten und an der Luft rasch verwittern. Das Chlorhydrat der letzteren Base vermag sowohl in hexagonalen, als in monoklinen Formen aufzutreten, die in einander überführbar sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1525—27. 28/6. [17/6.] Straſsburg i./E.). Stelzner.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glykokoll, resp. Benzylamin andererseits.* Die im vorangehenden Ref. zuerst erwähnte Bildungsweise der *Diphenyloxäthylaminbasen* legt Vf. jetzt völlig klar, indem er folgendes experimentell nachweist: Aus Benzaldehyd und Glykokoll entsteht nach Curtius und Lederer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2462) Benzylamin; auch unter den von ihm gewählten Bedingungen bildet sich diese Base. — Benzylamin und Benzaldehyd kondensieren sich nach der (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1866; C. **95**. II. 762) gegebenen Vorschrift zu Diphenyloxäthylamin. — Die Glyoxyls., die sich gemäſs Gleichung V. bilden sollte, lieſs sich, wie in der alkal. Fl. nicht anders zu erwarten war, nur noch in Form von Oxals. auffinden.

Der Prozeſs dürfte mithin in folgenden Phasen verlaufen:

I.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + OCH \cdot C_6H_5 + NaOH = \begin{matrix} CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + 2H_2O.$$

Glykokoll + Benzaldehyd + NaOH Benzylidenglykokoll + 2H₂O.

II.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CHO = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ \cdot \\ COONa \end{matrix}.$$

Na-Salz der Phenylbenzylidenamidomilchsäure.

III.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix}.$$

Benzylamidoglyoxyls.

IV.

$$\begin{array}{l} CH:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{array} + C_6H_5.CHO = \begin{array}{l} \qquad\qquad CH(OH)\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ NaOOC\cdot CH:N\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

V.

$$\begin{array}{l} \qquad CH(OH)\cdot C_6H_5 \\ \qquad | \\ H_5C_6\cdot CH\cdot N:CH\cdot COONa \end{array} + HOC\cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} CH(OH)\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CHO \\ | \\ COONa \end{array}$$

Benzylidenverb. des Diphenyloxäthylamins. — Glyoxyls. Natrium.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1527—31. 28/6. [17/6.] Strafsburg i/E.) Stelzner.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Spaltung des Isohydrobenzoins in optisch-aktive Komponenten.* Die Spaltung des *Isohydrobenzoins*, $C_{14}H_{12}(OH)_2$ (Forst u. Zincke, Liebig's Ann. **182**. 279; C. **75**. 68. 517), in zwei optisch-aktive Formen gelingt beim Krystallisieren der Substanz aus Ä. Die enantiomorphen Krystalle, die sich zentimetergrofs abscheiden, werden durch Auslesen getrennt. Als provisorischen Wert giebt Vf. für die Linksmodifikation $[\alpha]_D = 7° 18'$ an, während er für die Rechtsmodifikation bislang einen etwas niedrigeren Wert fand. Demnach entspräche das Isohydrobenzoin der Traubens., das Hydrobenzoin, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, der Mesoweins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1531. 28/6. [17/6.] Strafsburg i/E.) Stelzner.

P. Genvresse, *Über ein isomeres Diphenylendisulfid.* Bei der Darst. des Diphenylendisulfids (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **15**. 1038; C. **96**. II. 797) entsteht gleichzeitig eine isomere Verb., welche in Lösungsmitteln fast unl. ist und durch H_2SO_4 smaragdgrün gefärbt wird. — Darstellung des chemisch reinen Diphenylenisodisulfids. 500 g Bzl., 250 g S und 50 g $AlCl_3$ werden drei Tage gekocht. Das $AlCl_3$ wird in drei Portionen an jedem Tage zugesetzt. Die Reinigung des Körpers, welche ziemlich kompliziert ist, wird vom Vf. eingehend beschrieben. Bei der Rk. entstehen nur zwei isomere Verbb., aufser der früher (l. c.) beschriebenen nur noch das neue *Diphenylenisodisulfid*, welches durch Sublimieren krystallisiert erhalten wird, F. 295°, wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Eg. u. CS_2. Bei Einw. von Chroms. auf das Diphenylenisodisulfid entsteht *Diphenylenisodisulfon*, $C_6H_4<{SO_2 \atop SO_2}>C_6H_4$, weifse, amorphe Verb., F. >360°, swl. in Bzl., giebt bei der Behandlung mit rauch. H_2SO_4 keinen Farbstoff, bei längerem Erhitzen mit gewöhnlicher H_2SO_4 auf 200° wird das Disulfon in eine weifse, nicht kryst. Verb., unl. in H_2SO_4, l. in W., verwandelt. Bei Einw. von rauch. HNO_3 auf das Isodisulfid wird ein Gemenge des Disulfons, des nitrierten Disulfons und wahrscheinlich eines Isomeren des Diphenylendithionyls erhalten, deren Trennung nicht gelang. — Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. 1 Teil Diphenylenisodisulfid wird mit 10 Teilen rauch. H_2SO_4 (30% Anhydridgehalt) einen Tag lang auf 120—125° (Rohr) erhitzt, das Einwirkungsprodukt ist in H_2O vollkommen mit rötlicher Farbe l. Die entstandene Verb., das *Trioxyphenylenisodisulfid*, $C_6S_2H_4O_3$, ist ll. in W. u. A. mit roter Farbe, unl. in Bzl., Chlf., PAe., weniger hygroskopisch als die isomere Verb. — Nichtgebeizte Seide wird durch die Verb. grau, nichtgebeizte Wolle weinrot gefärbt, nichtgebeizte Baumwolle wird nicht gefärbt. Der Farbstoff ist einheitlicher Natur, wie durch Ausfärbungen bewiesen wurde. Aus der wss. Lsg. des Trioxyphenylenisodisulfids wird bei Zusatz von NaCl der gesamte Farbstoff in Form eines rötlichen Nd., welcher eine wirkliche Verb. des Farbstoffes mit NaCl ist, ausgefällt. Die weinrote wss. Lsg. des Farbstoffes färbt sich bei Zusatz von 1 Mol. NaOH schwarz, das Trioxyphenylenisodisulfid zers. Carbonate und Dicarbonate nicht, giebt mit Na_2CO_3-Lsg. einen braunen Nd., mit Bacarbonat einen rosenroten Lack.

Die Einw. von Baryt auf das Trioxyphenylenisodisulfid wurde, wie bei der isomeren Verb., eingehend studiert. Bei Anwendung von überschüssigem $Ba(OH)_2$ verläuft die Einw. nach der Gleichung: $C_6S_2H_4O_3 + Ba(OH)_2 = C_6S_2H_2O_3Ba + 2H_2O$, d. h. zwei Atome H werden ersetzt. Es entsteht dabei eine weiße, in W. swl. Verb. aus welcher durch H_2SO_4 der Farbstoff wieder in Freiheit gesetzt wird. Setzt man allmählich Barytlsg. zu, bis eine Farbenänderung eintritt, so wird nur ein Atom H ersetzt. Durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid wurde aber festgestellt, daß die Verb. drei OH-Gruppen enthält, obwohl bei Einw. von $Ba(OH)_2$ auf die Acetylverb. nur eine Acetylgruppe abgespalten wird. Wahrscheinlich bildet die dann entstehende Verb. mit dem überschüssigen $Ba(OH)_2$ einen Lack, so daß die weitere Verseifung gehindert ist. — Das Trioxyphenylenisodisulfid giebt mit aromatischen Aminen Diazoverbb. — Bezüglich der Konstitution dieser Verb. nimmt Vf. an, daß die beiden S-Atome in p-Stellung zu einander stehen, und zwei OH-Gruppen sich zwischen den beiden Schwefelatomen befinden. — Durch Kochen einer Lsg. des Diphenylendisulfids in Bzl. mit $AlCl_3$ konnte eine Umwandlung in die isomere Verbindung nicht bewirkt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 599—609. 20/6.) HESSE.

Klobb, *Benzoylpropionsäure*. Die Darst. dieser S. nach dem Verf. von BÜRCKER wird durch Anwendung von thiophenfreiem Bzl. erleichtert. Ein Gemisch von 10 g Bernsteinsäureanhydrid, 15 g $AlCl_3$ und 120 g Bzl. werden 1½ Stde. am Rückflußkühler gekocht und die S. nach Entfernung des $AlCl_3$ durch W. u. des Bzl. durch Dest. aus sd. W. umkrystallisiert und nochmals durch Fällen der Lsg. in Ä. mit PAe. gereinigt. Nach den Angaben von BÜRCKER enthält die S. 1 Mol. Krystallwasser. Vf. erhielt nur eine wasserfreie S., F. 116°. — Auch die aus Phenacylcyanessigs. nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2CH\cdot(CN)COOC_2H_5 + 3KOH =$$
$$C_6H_5COCH_2CH_2COOK + K_2CO_3 + NH_3 + C_2H_6O.$$

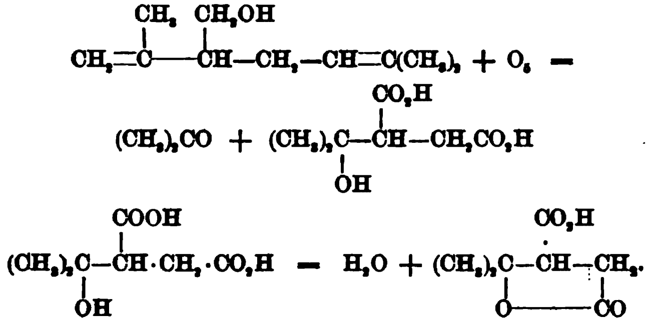
Darstellbare Benzoylpropions. enthält kein Krystallwasser. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 582—83. 20/6. [7/6.* Section Nancy.].) HESSE.

A. Haller u. **Guyot**, *Die Sulfosäure der Dimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)CO\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{HSO_3}$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen von 1 Tl. Dimethylamidobenzoylbenzoës. mit 4 Tln. H_2SO_4 (30% Anhydridgehalt) auf 115—125°, weiße Nadeln, swl. in Lösungsmitteln. — Ba-Salz krystallisiert in farblosen Prismen, welche 4½ Mol. Krystallw. enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 582. 20/6. [7/6.* Section Nancy].) HESSE.

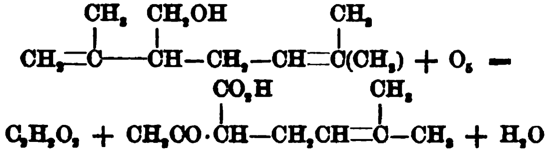
Ph. Barbier und **G. Léser**, *Über das Rechtslicarhodol*. Da die B. dieser Verb. aus Linkslicareol von verschiedenen Chemikern bezweifelt worden ist, so giebt Vf. eine genaue Beschreibung seiner Verss. — *Darstellung des Rechtslicarhodols*. Reines Licareol aus Linaloëöl, Kp_{10}. 86—88°, $[\alpha]_D = -12°45'$, wird 8 Stdn. lang mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt u. das Einwirkungsprod. nach Entfernung des Anhydrids im Vakuum fraktioniert. Hierbei werden Terpene u. unverändertes Licareol erhalten. Die höher sd. Prodd. werden mehrfach durchfraktioniert und dabei aus 3 kg Ausgangsmaterial ca. 1 kg *Licarhodylacetat*, Kp_{10}. 119 bis 120°, und außerdem ein hochsiedender Ä., $(C_{10}H_{17})_2{=}O$, Kp_{10}. 145—150°, gewonnen. Das durch Verseifung des Esters erhaltene *Licarhodol* ist eine farblose Fl. von angenehmem, schwachem Geruch, Kp_9. 112—114°, D°. 0,904, $[\alpha]_D = +4°8'$. Aus dem linksdrehenden Licareol wurde also ein 25° höher siedender, rechtsdrehender A. dargestellt. — *Oxydation des Licarhodols*. Bei der Einw. von verd. $KMnO_4$-Lsg. u. Vollendung der Oxydation mit Chromschwefels. entstehen reichliche Mengen Aceton, *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, F. 174°, und daneben *Lävulinsäure*.

Bei mäßsiger Oxydation mit Chromschwefels., welche O_2 pro Mol. Alkohol entwickeln kann, werden neben unverändertem Licarhodol (40%) folgende Prodd. gewonnen: 1. *Methylheptenon* (ca. 35%); 2. *Lemonal* (Citral), $7-8\%$; 3. $2-3\%$ einer öligen S., Kp_7. 170—180°, welche sich als *Methylheptenoncarbonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, erwies; 4. $14-15\%$ einer öligen, braunen, stark riechenden Substanz. Aus diesen Unterss. ergiebt sich also, dafs in dem Umwandlungsprod. des Licareols reichliche Mengen eines vom Lemonol (Geraniol) verschiedenen Alkohols, das *Licarhodol*, vorkommen. Diesem Alkohol mufs die Formel I. zukommen. Die B. von Terebins. erfolgt nach den Gleichungen:

I.



Die B. von Methylheptenoncarbonsäure und des Methylheptenons wird durch die Gleichung:

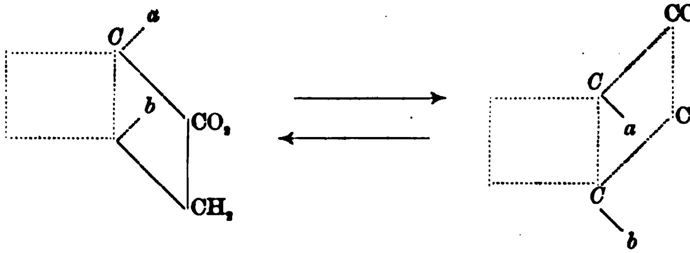


dargelegt. Aus dem Lemonol können Terebins. und Methylheptenoncarbons. nicht entstehen. Die B. von Citral bei der Oxydation deutet aber auf die Ggw. von Lemonol (Geraniol) im Licarhodol hin. Dir völlige Reinigung des Licarhodols gelang nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 590—96. 20/6.) Hesse.

J. A. Gardner und **G. B. Cockburn**, *Vorläufige Mitteilung über die Oxydation von Fenchen.* Das aus dem Fenchon aus Fenchelöl nach einer Modifikation von Wallach's Methode dargestellte Fenchen wurde durch Behandlung mit mäfsig verd. Salpeters. (1 : 1) auf dem Wasserbade oxydiert. Die Oxydation war in drei Tagen beendet. Nach der Dampfdest. wurde die s. Fl. mit Natriumcarbonat neutralisiert, durch Extraktion mit Ä. von unl. öliger Substanz befreit, angesäuert und wiederholt mit Ä. extrahiert. Bei der Verdunstung des Ä. blieb ein Sirup, der allmählich krystallisierte. Durch Waschen mit Chlf. wurde eine ölige Substanz entfernt, der Rückstand wurde aus W. umkrystallisiert. Er hat F. 207° u. besteht aus *Camphopyrsäure.* Die durch Chlf. gelöste ölige Substanz murde unter vermindertem Druck dest. Unter beträchtlicher Zers. gingen ein Öl u. ein fester Körper über. Letzterer erwies sich nach der Krystallisation aus A. als *Camphopyrsäureanhydrid*, F. 187°. Die Ausbeute an Camphopyrs. betrug etwa $9-10\%$ der angewandten Fenchens. (Proceedings Soc. Chem. London **1896/97**. Nr. 181. 137—38. [3/6.*].) Bodländer.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Optische Inversion des Camphers.* Bei der Einw. von rauchender Schwefels. auf gewöhnlichen d-Campher entstehen, wie die Vff. (J. Chem. Soc. London **63**. 548; C. **93**. I. 534) ge-

funden haben, zwei optisch aktive isomere Sulfochloride der Formel $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$. Diese Verbb. unterscheiden sich nur durch ihre optischen und krystallographischen Eigenschaften und müssen demnach als optische Antipoden angesehen werden. Diese Ansicht wird durch neuere Unterss. gestützt, in der zahlreiche inaktive, aus dem inaktiven Camphersulfochlorid dargestellte Verbb. untersucht wurden. Es ergab sich dabei, daſs diese inaktiven Verbb. aus gleichen Mengen der beiden enantiomorphen Campherderivate bestehen, und daſs demnach vor oder während der Sulfonierung der d-Campher teilweise in den optischen Antipoden, den l-Campher verwandelt sein muſs. Dieser Fall von optischer Inversion ist anscheinend ganz von denjenigen verschieden, welche bei Substanzen auftreten, die as. C-Atome als Bestandteil einer offenen Kette enthalten. Als feststehend muſs angesehen werden, daſs im Campher zwei geschlossene Kohlenstoffketten enthalten sind, die zwei oder mehr Kohlenstoffatome gemeinsam haben, sowie, daſs jede der beiden Carboxylgruppen der Camphers. an ein as. C-Atom gebunden ist. Daraus ergiebt sich, daſs bei der Umwandlung von d- in l-Campher ein Teil von einer der geschlossenen Ketten, z. B. die Gruppe —CH_2—CO— ihren Platz mit den beiden Atomen a und b des folgenden Schemas ändert:



(Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 132—33. [3/6.*].) BODLÄNDER.

F. Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Derivate der Camphersäure. Teil II. Optisch inaktive Derivate.* Es wurden optisch inaktive, äuſserlich kompensierte Derivate der Camphers. aus gewöhnlichem α-Campher hergestellt, indem dieser zunächst in das nahezu inaktive Camphersulfochlorid (J. Chem. Soc. London **63**. 548; C. **93**. I. 534) oder Camphersulfobromid (J. Chem. Soc. London **67**. 354 C. **95**. I. 218) verwandelt wurde, aus welchem inaktiver π-Chlorcampher und racemischer π-Bromampher nach der (J. Chem. Soc. London **67**. 371; C. **95**. I. 218) beschriebenen Methode dargestellt wurde. *Inaktive π-Chlorcamphersäure* $C_{10}H_{15}ClO_4$, wurde durch Oxydation von inaktivem π-Chlorcampher mit Salpeters. dargestellt; sie krystallisiert in flachen Tafeln oder Prismen und schm. bei etwa 194—195°. Das *Auhydrid*, $C_{10}H_{13}ClO_3$, schm. bei 193—194°. Die auf analogem Wege aus racemischem π-Bromcampher dargestellte *inaktive π-Bromcamphersäure* ist ein krystallinisches, bei etwa 203—204° schm. Pulver; das *Anhydrid*, $C_{10}H_{13}BrO_3$, hat F. 155—156°. Diese vier äuſserlich kompensierten Substanzen sind den entsprechenden aktiven Verbb. in ihren allgemeinen Eigenschaften sehr ähnlich. Während aber von den inaktiven Anhydriden groſse Krystalle nur schwer erhalten werden, bildet aktives π-Bromcamphersäureanhydrid groſse monokline Krystalle, deren Messungen mitgeteilt werden. Durch Zers. des Natriumsalzes von π-Chlor- oder von π-Bromcamphers. entsteht *inaktive Trans-π-camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_4$. Die S. krystallisiert aus W. mit einem Molekül Krystallwasser in monoklinen Prismen, aus Essigäther in groſsen, wasserfreien, monoklinen, sechsseitigen Tafeln, die bei 130° eine Umlagerung erleiden und bei 164—165° ebenso wie die wasserfreie aktive S. schm. Aktive Trans-π-camphans. (J. Chem. Soc. London **69**. 929; C. **96**. II. 247) tritt in mehreren krystallo-

graphisch verschiedenen Modifikationen auf. Aus k. W. bildet sie wasserhaltige Prismen, die denen der inaktiven S. sehr ähnlich sind, aus Essigäther gleichfalls wasserhaltige monokline Prismen, aus Bzl. entweder gut ausgebildete rhombische Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, oder ein mikrokrystallinisches, wasserfreies Pulver, aus einem Gemisch von Chlf. und PAe. grofse, durchsichtige, wasserfreie, rhombische Prismen, die bei 100° sich umlagern.

Bei der Dest. von Trans-π-camphans. entsteht als Hauptprod. *inaktive Cis-π-camphansäure,* $C_{10}H_{14}O_4$, grofse, durchsichtige, hexagonale Tafeln, die, abgesehen vom optischen Verhalten, sich von denen der entsprechenden aktiven S. nicht unterscheiden lassen. Die Krystalle der aktiven S. drehen sämtlich nach derselben Richtung. Die der inaktiven S. drehen rechts oder links, so dafs es möglich ist, diese äufserlich kompensierte Cis-π-camphans. in ihre d- und l-Isomeren zu spalten. *Inaktive Transcamphotricarbonsäure,* $C_{10}H_{14}O_6$, entsteht bei der Oxydation von inaktiver Trans-π-camphans. mit Salpeters. und krystallisiert aus W. in glänzenden, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die wasserfrei sind und sich dadurch sowie durch die Krystallform von der aktiven S. unterscheiden; F. 224—225°. *Inaktives Transcamphotricarbonsäureanhydrid* bildet durchsichtige, monokline Krystalle, die denen des aktiven Anhydrids sehr ähnlich sind. F. ist 253—254°, sowohl wenn man die Krystalle für sich, als wenn man sie in Ggw. der aktiven Substanz schm. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**, Nr. 181. 133—35. [3/6.*].) Bodländer.

J. E. Marsh und **J. A. Gardner**, *Darstellung von Camphenol aus Campher.* Die Vff. haben (J. Chem. Soc. London **71**. 285; C. **97**. I. 984) die Darst. eines Isomeren des Camphers, des *Camphenols,* durch die Einw. von konz. Schwefels. auf Chlorcamphen, $C_{10}H_{15}Cl$, beschrieben. Camphenol wird auch durch die Einw. von konz. Schwefels. auf Camphendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, erhalten, welches das unmittelbare Prod. der Behandlung von Campher mit Phosphorpentachlorid ist. Dasselbe Camphenol entsteht aus beiden aus Campher erhaltenen Isomeren der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ und in beiden Fällen ist die Ausbeute befriedigend. Auch die Einw. von konz. Schwefels. auf andere Chlorderivate der Terpene wurde untersucht. Terpentindihydrochlorid verhält sich sehr ähnlich wie das Campherderivat; das Prod. der Einw. ist noch nicht näher erkannt worden. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 181. 137. [3/6.*].) Bodländer.

Ch. Moureu, *Über den Monobromcampher.* Der Monobromcampher ist gegen verschiedene Reagenzien sehr beständig. Vf. hat auf denselben P_2O_5 einwirken lassen, um zu einem bromierten KW-stoff zu gelangen. Die Ermittelung der Konstitution desselben würde einen Rückschlufs auf die Konstitution des Monobromcamphers gestatten. Beim Erhitzen eines Gemenges von P_2O_5 und Monobromcampher beginnt bei 200° eine energische Rk. Es bildet sich hierbei PBr_3, wodurch komplizierte Rkk. entstehen. Ein definierter Körper konnte in den Reaktionsprod. nicht aufgefunden werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 552—53. 5/6). Hesse.

A. Haller und **Minguin**, *Höhere Homologe des Camphersäuremononitrils.* Nach den Formulierungen von Tiemann und Bredt enthält die Camphers. die Gruppe $-\overset{|}{C}H-COOH$, und das Camphersäuremononitril die Gruppe $-\overset{|}{C}H-CN$. Vff. haben nun angenommen, dafs durch die Ggw. der CN-Gruppe das H-Atom der CH-Gruppe befähigt würde, durch Na und daher durch andere Radikale ersetzbar zu sein. Vff. haben daher den *Methylester des Camphersäuremononitrils* nach dem Verf. von Oddo und Leonardi (Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz) und durch Einw. von Na-Methylat auf das Anhydrid des Camphersäuremononitrils dargestellt, F. 34—35°, zeigt keinen Geruch nach Piperidin, wie Oddo und Leonardi angeben. Bei der Behandlung dieses Esters mit Na-Methylat und CH_3J wurde die gesuchte Verbindung

$C_8H_{13}(CH_3)<{CN \atop COOCH_3}$ nicht erhalten, sondern ein dem Ausgangsmaterial isomeres Prod., F. 40—41°. Vielleicht sind die beiden Verbb. stereoisomere Ester. Es wäre ja auch möglich, dafs das entstandene Prod. Methylcampherimin, welches denselben F. hat, sei. Doch ergab sich, dafs Methylcampherimin eine andere Krystallform und ein spez. Drehungsvermögen von + 17° 46′ zeigte, während der *isomere Monomethylester des Camphersäuremononitrils* ein spezifisches Drehungsvermößen von + 64° 17′ bis + 65° 8′ hatte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 581—82. 20/6. [7/6.* Section Nancy.].) Hessk.

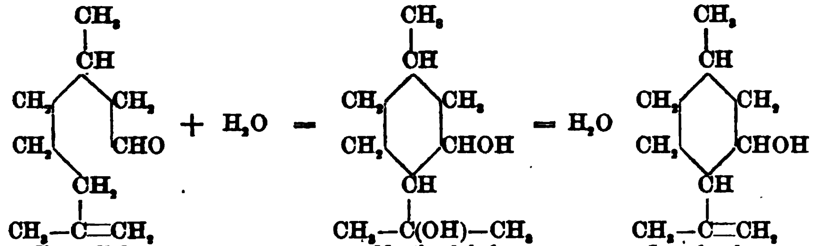
G. **Blanc**, *Über die Isolauronolsäure.* — I. Einw. von konz. H_2SO_4 auf Isolauronols. In k. konz. H_2SO_4 l. die Isolauronols. sich leicht ohne Wärmeentw. auf und läfst sich durch Zusatz von W. wieder unverändert ausfällen. Wird die Lsg. aber auf dem Wasserbad erhitzt, so bildet sich *Sulfocamphersäure*, $C_8H_{13}<{CO_2H \atop HSO_3}+H_2O$, trikline Krystalle, F. 165°. l. in W., A., Ä., wl. in verd. H_2SO_4. Nach Koenigs und Hoerlin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 814; C. **93**. I. 943) entsteht Isolauronols. bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf, während Vf. diese S. durch Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid erhielt. Man mufs also annehmen, dafs bei Einw. von $AlCl_3$ eine CO-Gruppe an derselben Stelle abgespalten wird, wie bei der Einw. von H_2SO_4 auf Camphersäureanhydrid. Die Isolauronols., $C_8H_{13}CO_2H$, enthält, da sie ein Dibromid liefert, eine doppelte Bindung, die obige Sulfos. dagegen verhält sich nicht wie eine ungesättigte Verb. —

II. Einw. von Natriummalonsäureester auf Isolauronolylchlorid. Beim Erhitzen der beiden Prod. in Toluol suspendiert entsteht nicht die erwartete Verb. $C_8H_{13}CO\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, sondern eine *Verbindung* $C_8H_{13}CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp_{17}. 185—190°, unl. in W., giebt bei Einw. von KOH ein gelatinöses Salz, welches wahrscheinlich die Formel $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CHK\cdot COOC_2H_5$ hat. Dieses Salz zers. sich leicht unter B. von Kaliumisolauronolat u. giebt beim Kochen mit A. Isolauronolsäureäthylester. — *Isolauronolylcyanid*, $C_8H_{13}COCN$. Gleiche Gewichtsteile AgCN und Isolauronolylchlorid werden vier Stdn. lang auf 100° (Rohr) erhitzt, das erhaltene Prod. ist eine leichtbewegliche, durchdringend riechende Fl., Kp_{28}. 120°, unl. in W. Beim Verseifen dieser Verb. mit KOH entsteht Kaliumisolauronolat, mit HCl in alkoh. Lsg. NH_4Cl, Ameisens. und Isolauronolsäureäthylester. — *Isolauronolsäurenitril*, $C_8H_{13}CN$. Bei der Darst. des Amids in der früher (C. r. de l'Acad. des sciences **123**. 749; C. **97**. I. 101) beschriebenen Weise entsteht bei Anwendung gröfserer Mengen auch als Nebenprod. das Nitril. Leicht dargestellt wird das Nitril durch Einw. von Acetylchlorid oder PCl_5 auf das Amid. Das *Isolauronolsäurenitril* ist eine farblose, bewegliche, durchdringend campherartig riechende Fl., Kp_{760}. 205°, unl. in W., mischbar mit organischen Lösungsmitteln, wird mit alkoh. KOH oder HCl leicht zu dem sehr beständigen Amid verseift. Bei der Einw. von naszierendem H liefert das Nitril eine Base, welche später beschrieben werden soll. (C. r. de l'Acad. des sciences **124**. 1361—64. [14/6.*], Fakultät der Wiss. Lab. von Friedel). Hessk.

Ph. **Barbier** und G. **Léser**, *Über ein Menthoglykol.* Die von Barbier und Bouveault (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 795; C. **96**. I. 995) aufgestellte Formel für Citronellal kann nicht mehr aufrecht gehalten werden, aber auch die von Tiemann und Schmidt angenommene Konstitutionsformel, nach welcher Citronellal u. Rhodinal identisch sind, trägt den verschiedenen Rkk. dieser beiden Prodd. nicht Rechnung und gestattet keine Erklärung für die Isomerie von Pulegol und Isopulegol. Vff. nehmen naher für Citronellal die Formel:

$$CH_2{=}C(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CHO$$

an, welche später begründet werden soll. Beim Schütteln von reinem *Citronellal*, Kp_{10}. 90—91°, mit dem zehnfachen Gewicht 5%iger H_2SO_4 entstehen drei Verbb.: 1. *Isopulegol*, dessen Essigester Kp_{10}. 104—105° hat, und dessen Oxydationsprod., *Isopulegon*, bei 90—91° siedet. — Isopulegonoxim; F. 136—137°. — 2. Eine farblose, geruchlose, zähe Fl., das *Menthoglykol*, $C_{10}H_{20}O_2$, erstarrt zu weifsen Blättchen, F. 81—81,5°, Kp_{10}. 144—145°. Beim 8stündigen Erwärmen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 100°, entsteht das *Acetat* $C_{10}H_{19}O(C_2H_3O_2)$, Fl., Kp_{10}. 137—138°, während beim Erhitzen auf 150° in Ggw. von geschmolzenem Na-Acetat *Isopulegolacetat*, $C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)$, Kp_{10}. 104—105°, erhalten wird. Gasförmige, trockene HCl verwandelt beim Einleiten in eine essigsaure Lsg. des Körpers denselben in ein *Acetochlorhydrin*, $C_{10}H_{18}·Cl·OC_2H_3O$, Kp_{10}. 124—125°, welches anscheinend ein Gemisch von zwei isomeren Prodd. ist. Die Verb. $C_{10}H_{20}O_2$ ist also ein Glykol, welches durch Abspaltung von H_2O Isopulegol liefert und durch Anlagerung von H_2O an Isopulegol erhalten werden kann. Die B. dieser Verb. erfolgt nach der Gleichung:



Citronellal — Menthoglykol Menthandiol-3,8 — Isopulegol.

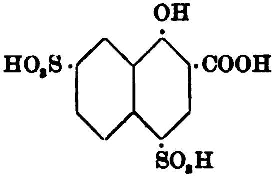
Die B. von Isopulegol aus dem Mentholglykol legt die zweite Hälfte obiger Gleichung dar. —

3. Neben diesen Verbb. wurde noch ein Kondensationsprod. von 2 Mol. Citronellal von der Zus. $C_{20}H_{34}O$, Kp_{10}. 185°, isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1308 bis 1311. [8/6.*].) HESSE.

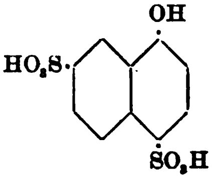
P. Friedländer und **R. Taussig**, *Über einige Sulfosäuren des α-Naphtols*. Vff. haben eine gröfsere Anzahl von *α-Naphtolsulfosäuren* in reinem Zustande dargestellt und deren Eigenschaften beschrieben. Zur Reinigung der SS. bedienten sie sich meist mit Vorteil der Zinksalze, die zwar durchgängig in W. ll. sind, aber aus nicht zu verdd. Lsg. nach Zusatz überschüssiger sirupöser $ZnCl_2$-Lsg. auskrystallisieren und häufig durch fraktioniertes Ausfällen das Entfernen von Verunreinigungen ermöglichen. — *1,2-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)^1·(SO_3H)^2$, erhält man nur dann frei von 1,2,4-Disulfos., wenn man bei ihrer Darst. darauf verzichtet, sämtliches Naphtol sulfurieren zu wollen; am besten ist es, 100 g feingepulvertes α-Naphtol in 100 g Schwefels. von 66° B. einzurühren und nur kurze Zeit bis zur Lsg. auf 60—70° zu erwärmen. Die nach dem Erkalten erstarrte M. wird in W. gelöst, aus dieser Lsg. durch Bzl das unveränderte α-Naphtol (16 g) entfernt und dann die S. als s. K-Salz, $C_{10}H_6(OH)·SO_3K + {}^1/_2H_2O$ (Strahlenförmig gruppierte, in h. W. ll. Nädelchen) ausgefällt. Ausbeute an K-Salz: ca. 50% der Theorie. Die S. ist in verdd. Mineralss. wl. — *1,3-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)^1·(SO_3H)^3$. Diese S. ist erhältlich aus 1,3-Naphtylaminmonosulfos., $C_{10}H_6(NH_2)^1·(SO_3H)^3$, durch Diazotieren und Verkochen (FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1951; C. **95**. II. 776) oder durch Eliminieren der NH_2-Gruppe aus der γ-Amidonaphtolmonosulfos. (Bad. Anil.- und Soda-

fabr., D. R.-P. 57910). Dagegen entsteht sie nicht — wie im D. R.-P. 64979 angegeben — aus *α*-Naphtylamin-3,8-disulfos. durch Erhitzen mit W. auf 180°. — Zn-Salz $[C_{10}H_6(OH)\cdot SO_3]_2\cdot Zn + 8^1/_2H_2O$ (aus dem Ba-Salz + $ZnSO_4$). Schwach rosa gefärbte, in W. ll. Nadeln. Die S. giebt, wie schon GATTERMANN u. H. SCHULTZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 54; C. **97**. I. 384) beobachtet haben, mit Diazoverbb. Orthoazofarbstoffe. — *1,4-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)^1\cdot(SO_3H)^4$. Auch diese S. läfst sich mittels des Zn-Salzes, $[C_{10}H_6(OH)\cdot SO_3]_2\cdot Zn + 8H_2O$ (Rhombische Prismen) aus den technischen Produkten leicht rein abscheiden. Nach dem Verfahren von BAUM (Patentanmeldung 4197; Mon. scient. **1883**. 1122) entsteht ausschliefslich die 1,2-S.; demgemäfs wären auch die Angaben von CLAUS und OEHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 312; C. **82**. 363), sowie von CLAUS u. KNYRIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2924) zu berichtigen. — *1,5-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)^1\cdot(SO_3H)^5$ wird durch Kochen von diazotierter 1,5-Naphtylaminsulfos. mit verd. H_2SO_4 (1:4) erhalten. Zn-Salz $[C_{10}H_6\cdot(OH)\cdot SO_3]_2\cdot Zn + 8^1/_2H_2O$. Lanzettförmige, sll. Nadeln. Durch Einw. von $NaNO_2$ + HCl entsteht *2-Nitroso-1-naphtol-5-sulfosäure*, $C_{10}H_5(OH)^1\cdot(NO)^2\cdot(SO_3H)^5$. Gelbe, büschelförmig gruppierte Nadeln; mit Fe-Salzen geben sie die grüne Rk. der *α*-Nitrosonaphtole. — Na-Salz, $C_{10}H_5(OH)^1\cdot(NO)^2\cdot(SO_3Na)^5 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — Das Ba-Salz bildet ebenfalls gelbe, zu Warzen vereinigte, in W. wl. Nadeln. — *1,7-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)^1\cdot(SO_3H)^7$. Zu dieser noch wenig bekannten S. kann man von der von FRIEDLÄNDER und ZINBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 37; C. **96**. I. 553) beschriebenen *1-Oxy-2-naphtoë-4,7-disulfosäure* (I) aus gelangen. Beim längeren Kochen mit HCl wird aus dieser S. unter Entwicklung von CO_2, *α-Naphtol-4,7-disulfosäure* (II), beim kurzen Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (Kp. 160°) auf 140—145° dagegen *1-Oxy-2-naphtoë-7-monosulfosäure* (III.) erhalten. Letztere Säure (Feine, in kaltem W. ziemlich wl. Nadeln)

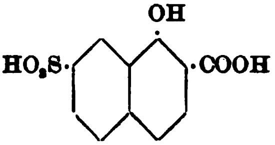
I.



II.



III.



wird aus W. durch konz. HCl ausgefällt; beim langsamen Abkühlen scheidet sie sich, wie auch ihr Na-Salz, aus W. als gelatinöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende M. aus. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv indigoblau. — $C_{10}H_5(OH)^1\cdot(COOH)^2\cdot(SO_3Na)^7$. In W. zwl., in NaCl-Lsg. fast unl. — $[C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3)]_2\cdot Ba$. Swl. Nädelchen. — Die alkal. Lsgg. der Salze fluoreszieren stark gelblichgrün. — Erhitzt man die S. mehrere Stdn. mit wenig W. auf 120°, so entsteht *1,7-Naphtolsulfosäure* als in W. und A. sll. krystallinische M.; $FeCl_3$ färbt in s. Lsg. braunviolett; die alkal. Lsgg. der Salze fluoreszieren gelbgrün. — Ba-Salz. Weifse, in $BaCl_2$-Lsg. wl. Nädelchen. — Zn-Salz, $[C_{10}H_6(OH)(SO_3)]_2\cdot Zn + 8H_2O$. Strahlenförmig gruppierte, ll. Nadeln. — $C_{10}H_5(OH)(NO)\cdot SO_3Na + 1^1/_2H_2O$. Dunkelorangegelbe Nadeln. — Mit Diazoverbb. liefert die S., in s. Lsg. kombiniert, in s. Lsg. gelbrote, in alkal. violettblaue Monoazofarbstoffe, in alkal. Lsg. kombiniert dagegen Disazofarbstoffe, die in s. Lsg. braunrot, in alkal. blauviolett sind. — Vff. bemerken hierzu, dafs allgemein die *Alkaliechtheit von Sulfonaphtolazofarbstoffen* nicht nur von der o-Stellung der Azogruppe, sondern auch von der Natur der zweiten Komponente abhängig ist. So zeigen z. B. fast alle Azoderivate des p-Nitranilins (auch die der *β*-Naphtolsulfoss- u. der *α*-Naphtol-4-sulfos.) in alkal. Lsg. meist eine violette, in s. eine rote Färbung.

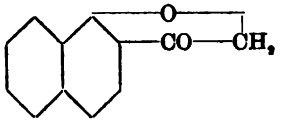
α-Naphtol-3,6-disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)^1\cdot(SO_3H)_2^{3,6}$. In dieser S. liegen die von

GÜRKE und RUDOLPH (D. R. P. 38281) durch Erhitzen der beim Sulfurieren von Naphtalin vorwiegend entstehenden 1,3,6-Naphtalintrisulfos., $C_{10}H_5(SO_3H)_3^{1,3,6}$ mit NaOH auf 170—180° und von FREUND (D. R. P. 27346) durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen von 3,6-Naphtalindisulfos. erhaltenen SS. vor. Dafs die FREUND'sche S. nicht, wie ihr Entdecker annahm, eine β-Naphtolsulfos., sondern ein α-Derivat ist, folgt daraus, dafs man sie aus *α-Naphtylamin-3,6-disulfos.* nach D. R. P. 27346 durch Diazotieren und Verkochen oder besser nach der Patentanmeld. C. 4375 von CASELLA & Co. durch Erhitzen mit W. auf 180° darstellen kann. Die sichere Identifizierung der SS. von GÜRKE-RUDOLPH und FREUND gelang dadurch, dafs sie beim Erhitzen mit $NH_3 + NH_4Cl$ nach D. R. P. 85061 von KALLE & Co. dieselbe 1,3-Naphtylendiamin-6-monosulfos. ergaben. α-Naphtol-3,6-disulfos. u. ihre Salze sind in W. ll. und werden durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Mit Diazoverbb. entstehen säureechte Azofarbstoffe, deren reduzierte alkal. Lsgg. sich an der Luft blau färben (Rk. der 2. Amido-α-naphtolsulfoss.) — Das Na-Salz ist aus konz. Lsg. durch NaCl abscheidbar; seine Lsg. in A. gelatiniert beim Erkalten. — Das s. Ba-Salz ist zwl. — Die alkal. Lsgg. der Salze fluoreszieren schwach grün. — Die ebenfalls noch wenig charakterisierte *α-Naphtol-2,4.7-trisulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)^1\cdot(SO_3H)_3^{2,4,7}$, läfst sich mittels ihres neutralen Ba-Salzes, welches sich aus konz. Lsgg. schon in der Hitze in Form flimmernder Kryställchen ausscheidet, jedoch selbst in verdd. SS., auch Essigs., ll. ist, erkennen. Die K-, Na-, Ca-Salze sind ll. — Die Sulfogruppe 4 ist leicht, z. B. durch Na-Amalgam, eliminierbar. Einw. von $NaNO_2$ auf die salzs. Lsg. des Ba-Salzes ergiebt *4-Nitroso-1-naphtol-2,7-disulfosäure*, $C_{10}H_4)OH)^1(NO)^4\cdot(SO_3H)_2^{2,7}$, die mit Fe-Salzen nicht reagiert. — Die Trisulfos. bildet sich schon in erheblicher Menge bei Einw. von viel schwächerer S., als das D. R. P. 10785 der Bad. Anil.- u. Sodafabrik angiebt; so wurde z. B. vier Stdn. mit $2^1/_2$ Tln. Schwefels. von 66° B. auf 125° erhitztes α-Naphtol zu ca. $^1/_7$ in Trisulfos. umgewandelt, während der Rest gröfstenteils in 2,7- und 4,7-Disulfos. übergeführt worden war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1456—63. 28/6. [4/6.] Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) STELZNER.

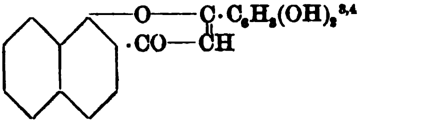
G. Ullmann, *Über Naphtoketocumaran und seine Kondensationsprodukte.* Das von FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1946; C. **95**. II. 776) beschriebene *o-Acetonaphtol*, $C_{10}H_6(OH)^1(COCH_3)^2$, läfst sich am besten acetylieren, wenn man 1 Tl. desselben mit 3—$3^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid u. 1 Tl. entwässertem Na-Acetat so lange (ca. 2 Stdn.) kocht, bis die alkoh. Lsg. des Reaktionsprod. durch $FeCl_3$ nicht mehr gefärbt wird. Das so erhaltene *Acetoacetyl-1-naphtol*, $C_{10}H_6(O\cdot COCH_3)^1(COCH_3)^2$ (bräunliche Nadeln aus A.; F. 103,5°; wl. in CS_2, sonst ll.), ist nur schwierig in ein einheitliches Bromprod. überzuführen. Bei Einw. von auch nur 1 Mol. Br auf die Benzollsg. bildet sich vorwiegend ein *Dibromid* der Konstitution $C_{10}H_5Br(O\cdot COCH_3)\cdot COCH_2Br$ (farblose, in A. zl. Nadeln; F. 124°), während beim Arbeiten in Eg. durch den sich entwickelnden Bromwasserstoff Verseifung eintritt und ein *Dibromacetonaphtol*, $C_{10}H_5Br(OH)^1(CO\cdot CH_2Br)^2$ (gelbliche Nädelchen aus Bzl. + Lg.; F. 136,5°; sll. in Bzl., Essigester; swl. in A., Lg.), erhalten wird. Das gesuchte *ω-Bromacetoacetylnaphtol*, $C_{10}H_6(O\cdot COCH_3)^1\cdot(CO\cdot CH_2Br)^2$ (weifse Blättchen aus PAe.; F. 77 bis 87°), wird in annähernd reinem Zustande gewonnen, wenn man 1 Mol. Br auf in trockenem CS_2 oder CCl_4 gel. Acetonaphtol reagieren läfst u. die entstehende HBr-Säure sofort mittels Zusatz von Kreide entfernt. Bei der Überführung dieses Prod. in *Naphtoketocumaran* (I.) (zarte Schuppen aus W.; F. 91—92°; ll. in Ä., wl. in A.; schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, denen es einen amidoacetophenonähnlichen Geruch verleiht; giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher oder einer alkoh.-alkal. H_2O_2-Lsg. eine fuchsinrote Fl., aus der sich violettrote Flocken abscheiden) darf, wegen der Empfindlichkeit des Cumarans gegen Alkali, nur ganz kurze Zeit mit 1 Mol. Na_2CO_3 erwärmt werden. — *Dioxynaphtoflavon* (II.) entsteht bei Einw. von Proto-

katechualdehyd, $C_6H_3(OH)_2{}^{3,4}\cdot(CHO)^1$, auf die alkoh. Lsg. des Bromacetoacetylnaphtols oder des Naphtoketocumarans in Ggw. von konz. HCl; es läfst sich in Gestalt seines in NaOH unl. Na-Salzes abscheiden. Dioxynaphtoflavon (gelbe Krystalle aus Ä. + Lg.; sintert bei 225—230°; schm. unter Zers. bei 240°) färbt Thonerde orange,

I.

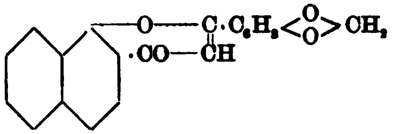


II.

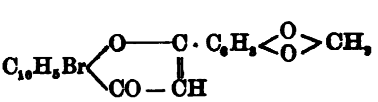


Eisen dunkelbraun, Chrombeizen rötlichbraun und l. sich in konz. Schwefels. orangegelb. — *Dioxynaphtoflavonmethylenäther* (III.) (gelbe Nadeln aus Amylalkohol; in Eg. zl., sonst wl.; Lsg. in konz. Schwefels. kirschrot, beim Verdünnen gelb) wird analog aus Piperonal gewonnen. — *Monobromdioxynaphtoflavonmethylenäther* (IV.)

III.



IV.



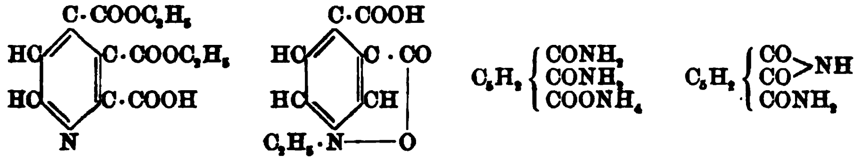
entsteht bei der Kondensation des oben beschriebenen Dibromacetonaphtols mit Piperonal bei Ggw. von A. und verd. NaOH. Gelbe, swl. Nadeln aus Amylalkohol, deren Lsg. in konz. Schwefels. violettrot ist.

Benzoylacetonaphtol, $C_{10}H_6(O\cdot COC_6H_5)^1\cdot(COCH_3)^2$, bildet sich beim Kochen von Acetonaphtol mit Benzoylchlorid. Bräunliche Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 96,5°. — *Chloracetyl-α-naphtol*, $C_{10}H_7(OCO\cdot CH_2Cl)^1$, entsteht bei Einwirkung von $POCl_3$ auf α-Naphtol und Chloressigs. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 48°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1466—70. 28/6. [4/6.] Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) Stelzner.

Otto Rint, *Über die Esterifizierung der α-β-γ-Pyridintricarbonsäure.* Sowohl durch Behandlung mit A. und HCl, als auch durch Behandlung mit PCl_5 und A. entsteht aus der Pyridintricarbons. nur der Dialkylester. Auch wenn der letztere Ester mit Natriumäthylat und äthylschwefelsaurem Natrium oder mit PCl_5 und A. behandelt wird, gelingt es nicht, ihn weiter zu esterifizieren. Durch Behandlung von Pyridintricarbons. in absol. Methylalkohol mit gasförmiger HCl erhält man ein Chlorhydrat, F. 177—178°, welches am besten durch Kochen mit Bzl. bis zum Aufhören der Entw. von HCl zerlegt wird und so den *Pyridintricarbonsäuredimethylester*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 165—166°, wl. in W. und Bzl. liefert. Analog, aber leichter, erhält man den *Pyridintricarbonsäurediäthylester*, weifse Krystallkörnchen aus Bzl., F. 118°, ll. in A., Essigester, Aceton, Chlf. und Bzl., wl. in W. und CS_2, fast unl. in Ä. und Lg., über sein Chlorhydrat, F. 142°. In den Mutterlaugen des letztgenannten Chlorhydrats entdeckt Vf. noch eine andere Verb., welche er mit dem bereits bekannten *Cinchomeronsäurediäthylester* zu identifizieren vermag. Durch besondere Verss. stellt Vf. fest, dafs der Cinchomeronsäurediäthylester aus dem Pyridintricarbonsäurediäthylester sowohl durch Erhitzen für sich, als auch durch Erhitzen mit HCl-haltigem A. entsteht. Aus diesen Rkk. glaubt Vf., auf die Formel I. für den Pyridintricarbonsäurediäthylester schliefsen zu dürfen, vorausgesetzt, dafs bei der Abspaltung der Carboxylgruppe und B. des Cinchomeronsäureesters eine Atomwanderung nicht stattgefunden hat. In Übereinstimmung mit der Formel I. entsteht bei der Einw. von Jodäthyl auf den Pyridintricarbonsäurediäthylester die bereits be-

kannte *Äthylapophyllensäure* (II.). Durch die Einw. von NH_3 auf den Pyridintricarbonsäurediäthylester entsteht das *Ammoniumsalz der Pyridintricarbondiaminsäure* (III.), welches sich über 300° zers., ohne zu schm., und durch W. leicht verseift wird. Es gelingt, unter den Verseifungsprodd. das Salz $C_5H_2N \cdot COONH_4 \cdot COONH_4 \cdot CONH_2$ zu isolieren. Wird das Salz der Diamids. für sich erhitzt, so verliert es H_2O und NH_3 und verwandelt sich in *Pyridintricarbonsäureamidimid* (IV.),

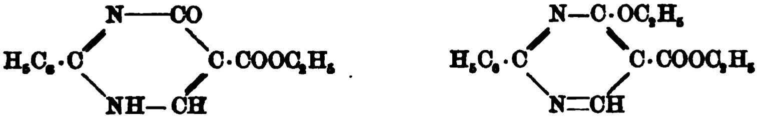
I. II. III. IV.



wl. in W., welches durch sd. W. völlig verseift wird. (Monatshefte f. Chemie 18. 223—43. 31/5. [6/5.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

S. Ruhemann und **A. S. Hemmy**, *Zur Kenntnis der Pyrimidine.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 821; C. **97.** I. 1047). *Darstellung von Phenylpyrimidoncarbonsäureester* (I.). Zu 50,5 g in A. aufgeschwämmtem Natriumdicarboxyglutaconsäureester giebt man 25 g in A. gelösten salzs. Benzamidins und 8,8 g in W. gelöstes Na_2CO_3, erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbad und fällt mit HCl. Ausbeute: 33 g. Der Ester löst sich schwer in k. KOH, leicht in konz. HCl. Das durch W. dissociierbare Chlorhydrat giebt mit H_2PtCl_6 ein *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{12}N_2O_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, (Gelbrote Prismen; durch W. zers.). — Aus dem l. c. erwähnten Gemisch der Äthyläther läfst sich der *O-Äthylphenylpyrimidoncarbonsäureäthylester* (II.). (Farb-

I. II.

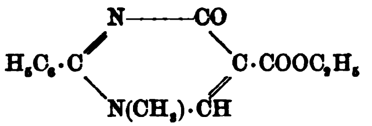


lose Prismen aus A.; F. 58—59°) mittels A. leicht isolieren. Beim Kochen dieses Esters mit konz. HCl, in welchem er ll. ist, entsteht *Phenylpyrimidoncarbonsäure* (III.); bei Einw. von alkoh. KOH läfst sich die Zwischenstufe: *Äthoxyphenylpyrimidoncarbonsäure* (IV.), (Nadeln aus A.; F. 193—194°; ll. in Alkalien und SS. — Ag-Salz,

III. IV.

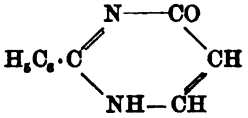
$C_{13}H_{11}N_2O_3 \cdot Ag$. Weifs; lichtbeständig; in W. swl.) fassen. — Bei der Methylierung des Phenylpyrimidoncarbonsäureäthylesters nach der Methode von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 552; C. **97.** I. 748) entstanden geringe Mengen einer aus A.

V.

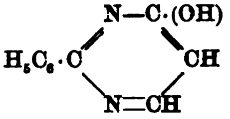


in Nadeln (F. 165° unter Zers.) krystallisierenden Substanz, die wahrscheinlich den *N-Methyl-phenylpyrimidoncarbonsäureäthylester* (V.) darstellt. — Phenylpyrimidons. spaltet bei 265° CO_2 ab und geht in *Phenylpyrimidon* (VI. oder VII.) über. (Glän-

VI.



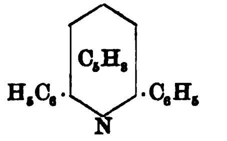
VII.



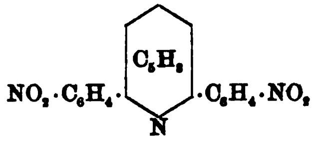
zende Nadeln aus A.; F. 207—208°; Kp_{30}. 260—263°; zll. in h. W.; wl. in Ä.). *Salze des Phenylpyrimidons.* Ag-Salz $C_{10}H_7N_2O \cdot Ag$. Lichtbeständig. — Pt-Doppelsalz $(C_{10}H_8N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbrote Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1488 bis 1492. 28/6. [14/6.] Gonville und Cajus-College. Cambridge). STELZNER.

C. Paal und **C. Demeler**, *Über α-α'-Diphenylpyridin und -piperidin.* Um die Identität der von PAAL u. STRASSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2756; C. **88**. 39), DOEBNER und KUNTZE (LIEBIG's Ann. **249**. 121; **252**. 349; C. **89**. I. 104; II. 416), sowie von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1726; C. **95**. II. 449) auf verschiedenen Wegen erhaltenen *α-α'-Diphenylpyridine* sicher zu beweisen u. die Konstitution dieser Basen klarzulegen, wurde die Nitrierung und Reduktion, sowie die Oxydation der so erhaltenen Amidoverbb. ausgeführt und durch den Nachweis, dafs in allen Fällen dieselbe *α-α'*-Pyridindicarbons. sich bildet, die gestellte Aufgabe gelöst. — Erwärmt man *α-α'-Diphenylpyridin* (I.) mit überschüssiger konz. HNO_3 oder Salpeter-Schwefels. 2 Stdn. auf dem Wasserbad, so entsteht ein Gemisch zweier *Dinitro-α-α'-diphenylpyridine* (II.), von denen die leichter l. *β-Verbindung* (gelbe Nadeln aus

I.

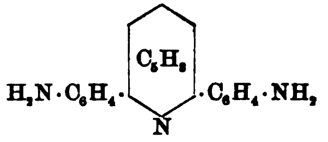


II.

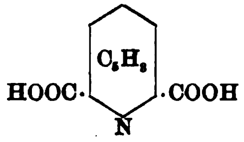


verd. A.; F. 110—111°; ll. in A., Bzl., Eg.) in geringer Menge, die schwerer l. *α-Verbindung* (hellgelbe Nädelchen aus Eg.; F. 210—220°; swl.; kaum basisch) vorwiegend gewonnen wird. — Reduziert man letztere mit Sn + HCl, so erhält man *Diamido-α-α'-diphenylpyridin* (III.) (seideglänzende Nadeln aus W.; F. 75—76°; ll., auch in verd. Mineralss. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N_3 \cdot 3\,HCl$. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus W.; F. unter Zers. bei 300°; l. in W. mit gelber Farbe; wl. in A. — Pt- und Au-Salz sind leicht zers.); bei der Oxydation desselben mit $KMnO_4$ in alkal. Fl.

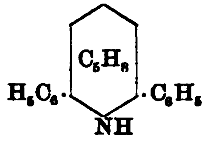
III.



V.



VI.



bildet sich die von LADENBURG (LIEBIG's Ann. **247**. 32; C. **88**. 1180) beschriebene *α-α'-Pyridindicarbonsäure (Dipikolinsäure)* (IV.). — Bei der Reduktion von reinem *α-α'*-Diphenylpyridin mit Na + A. entsteht das schon von PAAL u. STRASSER (l. c.) aus der Carbons. dargestellte *α-α'-Diphenylpiperidin* (V.) (Tafeln; F. 69°). — Chlorhydrat, F. 315—316°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$. Orangerote Nadeln

aus verd. A. + Ä.; F. 206—207°; verwittert an der Luft. — Au-Salz, $C_{17}H_{19}N \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 202°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1499 bis 1504. 28/6. [15/6.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

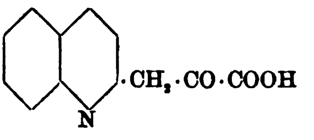
Ludwig Pincussohn, *Über die Metallverbindungen des Pyridins u. die Elektrolyse des Pyridins.* Vf. giebt zunächst eine vollständige Litteratursammlung über die Doppelsalze des Pyridins u. stellt selbst die folgenden dar:

Bleichloridpyridin, $4PbCl_2 \cdot 3C_5H_5N$, durch Versetzen von sd. Pyridin mit $PbCl_2$ erhalten. Weifse Nadeln, an der Luft zerfliefslich, zersetzlich. — *Bleinitratpyridin*, $Pb(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_5N$, feinkrystallinisch, leicht zersetzlich. — *Bleijodidpyridin*, weifse Kryställchen, nicht analysiert. Diese Salze können auch durch Auflösen von Bleioxyd in Pyridinchlorhydrat, resp. -nitrat erhalten werden. — Doppelsalze des Pyridinchlorhydrats. *Bleichloridpyridinchlorhydrat*, $2PbCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl + 2H_2O$, aus Pyridinchlorhydrat in wss. Lsg. und $PbCl_2$. Feine, glänzende, weifse Nadeln. Ein Salz der Zus. $3PbCl_2 \cdot 4C_5H_5N \cdot HCl$, welches Classen u. Zahorsky beschreiben, konnte nicht erhalten werden. — *Eisenchloridpyridinchlorhydrat*, $Fe_2Cl_6 \cdot 3C_5H_5N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, seidenglänzende, gelbbraune Nadeln. — *Bariumchloridpyridinchlorhydrat*, $(BaCl_2)_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot H_2O$, glänzende, durchscheinende, luftbeständige Krystalle. — *Magnesiumchloridpyridinchlorhydrat*, unbeständig, zerfliefslich. — *Silberchloridpyridinchlorhydrat*, weifse, kleinkrystallinische M. — *Manganchlorürdipyridinchlorhydrat*, aus wss. Lsg. von Pyridinchlorhydrat u. Manganchlorür, $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$, rosa Krystalle; zers. sich beim Umkrystallisieren, F. 170—175°. — *Manganchlorürpyridinchlorhydrat*, $MnCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, durch Lösen von molekularen Mengen der Komponenten in W. Mattrosa Krystalle, umkrystallisierbar. — Doppelsalze des Pyridinnitrates. *Silbernitratpyridinnitrat*, $5AgNO_3 \cdot 3C_5H_5N \cdot HNO_3$, aus Pyridinnitrat und $AgNO_3$ in W. Seidenglänzende Nadeln, ll. in W. u. A., unl. in Ä. — *Uranylnitratpyridinnitrat*, $UrO_2(NO_3)_2 \cdot 3C_5H_5N \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$, gelbe, beständige Krystalle, ll. in W. und A. — *Kupfernitratpyridinnitrat*, blaue Nadeln; nicht analysiert. — *Bleinitratpyridinnitrat*, $Pb(NO_3)_2 \cdot C_5H_5N \cdot HNO_3$, gelbe Krystalle, an der Luft leicht zers. unter Abgabe des gesamten Pyridins. — *Kobaltnitratpyridinnitrat*, $Co(NO_3)_2 \cdot 3C_5H_5N \cdot HNO_3$, rote, beständige Krystalle. — *Strontiumnitratpyridinnitrat*, $Sr(NO_3)_2 \cdot C_5H_5N \cdot HNO_3$, weifse, beständige Krystalle. — Doppelsalze des Pyridinsulfats. *Nickelsulfatpyridinsulfat*, $3NiSO_4 \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 10H_2O$, grüne, beständige, aber leicht verwitternde Krystalle. — *Kobaltsulfatpyridinsulfat*, $4CoSO_4 \cdot C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 10H_2O$, rot, mikrokrystallinisch, an der Luft beständig. — Doppelsalze von Blei- u. Bariumsulfat konnten nicht erhalten werden. — *Zinksulfatpyridinsulfat*, $3ZnSO_4 \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, glänzende, an der Luft leicht verwitternde Krystalle. — *Eisenoxydulsulfatpyridinsulfat*, $8FeSO_4 \cdot C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, weifse, an der Luft verwitternde Krystalle, in A. und W. ll. — *Aluminiumsulfatpyridinsulfat*, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 4C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, glanzlose, mikrokrystallinische M., zerfliefslich an der Luft, in A. und W. ll. — *Kupfersulfatpyridinsulfat*, $3CuSO_4 \cdot C_5H_5N \cdot H_2SO_4$, ähnlich wie $CuSO_4$, in W. sll., in A. l.; verwittert etwas unter Entfärbung. — Schliefslich wurden noch folgende Salze des Pyridins dargestellt: *Pyridinphosphat.* Sirupöse Phosphors. wurde mit Pyridin abgesättigt; sirupöse, amorph erstarrende M., $2H_3PO_4 \cdot C_5H_5N \cdot H_2O$. — *Pyridinwolframat*, $2WO_2(OH)_2 \cdot C_5H_5N$, aus Pyridinsulfat u. Natriumwolframat, unl. in A., l. in W., mikrokrystallinisch. — *Pyridinmolybdat*, $3MoO_2(OH)_2 \cdot C_5H_5N$, in h. W. ll.

Elektrochem. Teil. Vf. hat die Verss. von Ahrens zur Elektrolyse des Pyridins wiederholt (Z. f. Elektrochemie **2**. 577; C. **97**. I. 1125). Als Zersetzungsgefäfs wurde ein Elementenglas, als Diaphragma eine runde Thonzelle benutzt. Die Elektroden bestanden aus Blei, die Anode umgab rings die Thonzelle, die Kathode war ein Bleiblech von 34 qcm. In der Thonzelle befand sich eine Lsg. von 1 Tl. Pyridin in 10 Tln. 10%ig.

H_2SO_4, um die Zelle herum eine 10%ig. H_2SO_4. — Vf. konnte jedoch die Angaben von AHRENS nicht bestätigen, d. h. Piperidin konnte bei den meisten Verss. gar nicht, bei einigen nur in sehr geringer Menge erhalten werden. Die Verss. wurden in der mannichfachsten Weise modifiziert. Statt der Bleielektroden wurden auch Kohleelektroden, als Kathode in einem Falle Platinblech angewandt. Die Stromdichte wurde variiert, ebenso Konzentration der Schwefels. und Versuchstemperatur mannichfach abgeändert. In allen Fällen, außer in einem, wo mit sehr geringer Stromdichte gearbeitet wurde, zeigte sich an der Kathode der von AHRENS nur bei zwei Verss. beobachtete braune Körper, aus dem ein wohlcharakterisiertes Prod. nicht isoliert werden konnte. Außerdem gelang es, aus der Kathodenfl. eine Base auszufällen, die aber nicht rein dargestellt werden konnte. (Z. anorg. Ch. **14**. 379—403. 26/6. [29/3.] Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEYER.

Wilhelm Wislicenus, *Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Chinaldin.* Die von REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1030; C. **97**. I. 1161) bei o- und p-Nitrotoluol beobachtete Reaktionsfähigkeit der CH_3-Gruppe mit Oxalester zeigt auch das Chinaldin (vgl. ERLENMEYER jun., Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1484; C. **89**. II. 252). Läßt man Chinaldin mit Oxalester und trockenem Na-Äthylat in Ä.-Lsg. mehrere Wochen stehen, so bildet sich eine dunkelrote, gelatinöse M., die neben anderen Substanzen das Na-Salz der *Chinaldinoxalsäure* (s. nebenstehende Formel) enthält. Dieses stellt gelbe, kugelige, in W und A. l. Krystallaggregate dar, aus denen durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 die freie S. als gelber Nd. abgeschieden wird. Die reine S. (rote Nädelchen mit blauem Oberflächenschimmer aus A. oder Eg., gelbe aus W.), zers. sich oberhalb 170°; in alkoh. Lsg. wird sie von $FeCl_3$ (nicht sehr intensiv) braun gefärbt; die Lsg. in Na_2CO_3 oder NaOH ist rotgelb; beim Kochen derselben tritt teilweise Spaltung in Chinaldin und Oxals. ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1479—80. 28/6. [18/6.].) STELZNER.



A. G. Perkin, *Apiin und Apigenin.* Es wurden die in der vorläufigen Mitteilung (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 13. 53; C. **97**. I. 653) beschriebenen Derivate und Zersetzungsprodd. des Apigenins näher untersucht. Es bestätigte sich, daß Phloroglucin und p-Hydroxyacetophenon die Hauptprodd. der mäßigen Einw. von Alkali auf Apigenin sind. Bei 200° entstehen bei der nämlichen Rk. Protocatechus., p-Hydroxybenzoës. und Phloroglucin. Dieselben Prodd., abgesehen vom p-Hydroxyacetophenon, hat auch GERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1124. [1876]) gefunden. Bei der Methylierung bildet Apigenin einen *Dimethyläther*, $C_{15}H_8O_3(OCH_3)_2$, gelbe Nadeln, F. 171—172°, welcher mit alkoh. Kali ein durch W. zersetzliches Kalisalz bildet und mit Essigsäureanhydrid ein *Monoacetylderivat*, $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_2C_2H_3O$, farblose Nadeln, F. 195—196°. Der *Diäthyläther*, $C_{15}H_8O_3(OC_2H_5)_2$, bildet gelbe Nadeln, F. 161—162°, und giebt ein *Monoacetylderivat*, $C_{15}H_7O_3(OC_2H_5)_2C_2H_3O$, farblose Nadeln, F. 181—182°. Da Apigenin, wie früher gezeigt worden war, drei Hydroxylgruppen enthält, muß eine zur Carbonylgruppe o-Stellung einnehmen. Bei der Zers. mit alkoh. Kali giebt der Dimethyläther, Anissäurealdehyd, Aniss. und ein Phloroglucinderivat. Aus dem Diäthyläther entsteht unter den gleichen Bedingungen Äthyl-p-hydroxybenzoës.

Diese Resultate, mit Ausnahme der B. von Protocatechus. durch Alkali, führen zu der Annahme einer engen Beziehung zwischen Apigenin und Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, dem Farbstoff der Pappelknospen, welcher bei der Zers. Phloroglucin, Benzoës. und Acetophenon liefert. Wahrscheinlich ist Apigenin ein Hydroxychrysin. Auch das Färbungsvermögen beider Stoffe zeigt viele Ähnlichkeiten. Die B. von Protocatechus. aus Apigenin scheint das Ergebnis einer Oxydation zu sein, da keine Anzeichen da-

für vorliegen, dafs ein Catechinkern in der Substanz vorhanden ist. Die irrtümliche Angabe, dafs die Reindarstellung des Apigenins und die Erkennung von dessen Glukosidnatur zuerst GERICHTEN gelungen sei, wird dahin berichtigt, dafs beides auf LINDENBORN (Inaug.-Diss. Würzburg. 1867) zurückzuführen sei (vgl. LINDENBORN, C. **97**. I. 928; Orig. Mitt.). (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 138 bis 39. [3/6.*].) BODLÄNDER.

A. G. Perkin u. **H. W. Martin**, *Rhamnazin*. PERKIN u. GELDARD (J. Chem. Soc. London **67**. 496; C. **95**. II. 50) haben gezeigt, dafs das aus den Gelbbeeren in- isolierte Rhamnazin ein Quercetindimethyläther ist. Die vorliegende Untersuchung hatte die Bestimmung der Stellung der Methoxylgruppen zum Zweck. Bei der Methylierung lieferte Rhamnazin Quercetintetramethyläther, woraus hervorgeht, dafs es keine Methoxylgruppe im Phloroglucinkern enthält, die zur Carbonylgruppe o-Stellung einnimmt. Durch Erhitzen mit Alkali auf 200° liefert Rhamnazin Phloroglucin und Protocatechus.; Digestion mit kochendem alkoh. Kali giebt Vanillin, Vanillins. und ein nicht krystallinisches Phloroglucinderivat. Oxydiert man Rhamnazin in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff, so entsteht ein ähnliches Phloroglucinderivat und Vanillins. Bei keiner von diesen Zerss. entsteht freies Phloroglucin. Wiewohl das Färbungsvermögen des Rhamnazins äufserst gering ist, mufs es doch als Farbstoff betrachtet werden. Aus allem ergiebt sich, dafs *Rhamnazin* die Konstitution eines *Rhamnetinmonomethyläthers* besitzt (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 139. [3/6.*].) BODLÄNDER.

H. A. D. Jowett, *Notiz über einige neue Goldsalze der Solanumalkaloide*. Mischt man Hyoscinhydrobromid mit Goldchlorid in konz. oder verd., neutraler oder s. Lsg., so entsteht ein roter Nd., der aus h., mit Salzs. angesäuerter, wss. Lsg. umkrystallisiert werden kann. Das Salz ergab sich bei der Analyse als eine Additionsverb. von Aurichlorid mit Hyoscinhydrobromid der Formel $B \cdot HBr \cdot AuCl_3$ (B ist die Base). Führt man denselben Versuch in Ggw. von viel Bromwasserstoff aus, so fällt ein schokoladenbrauner Nd., der, aus h. verd. Bromwasserstoff umkrystallisiert, schokoladenbraune Prismen der Formel $B \cdot HBr \cdot AuCl_3$ giebt. Auch bei Ggw. eines Überschusses von Salzs. entsteht nie das Aurichlorid. Die analogen Verbb. von Hyoscyamin u. Atropin entstehen durch ähnliche Rkk. und sind den entsprechenden Salzen des Hyoscins in chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich. Mit Rücksicht auf die Versuche von HERTY (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 130; C. **96**. I. 690), nach denen die aus Platinchlorid und Bromkalium dargestellten Salze $K_2PtCl_4Br_2$ nur isomorphe Mischungen des Chloroplatinats mit dem Bromoplatinat sind, wurde geprüft, ob analoge Verhältnisse auch bei diesen Brom und Chlor enthaltenden Doppelsalzen vorliegen. Es ergab sich, dafs die untersuchten Golddoppelhaloide wirkliche chemische Verbb., nicht isomorphe Mischungen sind (Proceedings Chem. Soc. London **1896/97**. Nr. 181. 136—37. [3/6.*].) BODLÄNDER.

E. Tassilly, *Über einige Eigenschaften des Caffeïns*. Das Caffeïnhydrat verliert das gesamte W. selbst bei 150°, wobei es teilweise sich verflüchtigt, nicht. Caffeïn wird beim Eindampfen der wss. Lsg. auf dem Wasserbade nicht verflüchtigt. Kalk zers. das Caffeïn in wss. Lsg. bei 100° unter B. von NH_3. Magnesia bewirkt unter gleichen Bedingungen keine Entw. von NH_3. Die Verteilung von Caffeïn zwischen Lösungsmitteln ist nicht mehr normal, wenn man mit Fll. arbeitet, welche Extraktivstoffe enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 596—99. 20/6.) HESSE.

James Johnston Dobbie und **Fred Marsden**, *Corydalin. Teil V.* (J. Chem. (Soc. London **71**. 657—66; C. **97**. II. 133). BODLÄNDER.

A. Soldaini, *Über die Alkaloide von Lupinus albus im Anschlufs an die Arbeiten von Prof. E. Schmidt und Dr. S. Davis*. Nach einer Prioritätsreklamation

gegen E. SCHMIDT (vgl. **97**. 1231) und S. DAVIS (vgl. **97**. I. 1232—33) beschreibt Vf. die folgenden Verbb. Bei der Einw. von Brom auf das rechtsdrehende Alkaloid entstehen zwei Verbb.: $C_{18}H_{15}NO$ u. C_7H_9NO. Die erstere ist linksdrehend, liefert das Chlorhydrat ($C_8H_{15}NOHCl$) + H_2O, F. 233—235°, ein Pikrat, F. ca. 100°, das Chloroplatinat $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$, F. 202—203°, das Chloroaurat ($C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$), F. ca. 170°. Die Base $C_8H_{15}NO$ wird durch schwache Oxydationsmittel nur schwer angegriffen, durch starke vollständig zerstört. Das Studium des Oxydationsprodd. wird weitergeführt. Die racemische Natur des inaktiven Alkaloids $C_{15}H_{24}N_2O$ ist bereits von DAVIS erwiesen; sein Chlorhydrat ($C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl$) + $2H_2O$ ist inaktiv und schm. bei ca. 250—252°. Durch Einw. von HCl bei 140—150° entsteht ein Chlorhydrat, aus dem ein Chloroaurat, F. 158°, dargestellt werden kann. Gegen Brom verhält sich das inaktive Alkaloid wie das rechtsdrehende; man erhält ein Tetrabromid, F. 131—132°, welches beim Kochen mit A. Krystalle der Verb. $C_8H_{15}NO \cdot HBr$, F. ca. 224°, liefert. Vf. sieht diese seine Resultate als eine Stütze des Beweises von DAVIS für die racemische Natur des inaktiven Alkaloids an. Nach den erhaltenen Resultaten sind im rechtsdrehenden Alkaloid zwei Kohlenstoffkerne, C_8 und C_7, vereinigt. Vf. diskutiert die Art ihrer Vereinigung und verspricht ausführliche Berichte über die angestellten physiologischen Versuche. (L'Orosi **20**. 109—13. April. Messina. Chem. Munizip.-Lab.) FROMM.

Martin Freund, *Untersuchungen über das Thebaïn.* Das *Thebaïn* ist im Opium in erheblicher Menge enthalten, es entspricht der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$. HESSE hat beobachtet, daſs das Chlorhydrat des Thebaïns beim Aufkochen in schwach salzsaurer Lsg. in das Chlorhydrat einer neuen Base des *Thebenins* übergeht. ROSER und HOWARD sprachen die Vermutung aus, daſs das Thebaïn in verwandtschaftlicher Beziehung zum Morphin und Codeïn steht:

Morphin	Codeïn	Thebaïn
$\frac{HO}{HO}>C_{17}H_{17}NO$	$\frac{CH_3O}{HO}>C_{17}H_{17}NO$	$\frac{CH_3O}{CH_3O}>C_{17}H_{15}NO$

Dieselben Autoren erhielten aus dem Thebaïn das Jodmethylat $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$, aus welchem sie durch darauffolgende Spaltung das Trimethylamin zu erhalten glaubten. Hieraus zogen sie den Schluſs, daſs der Stickstoff des Thebaïns mit zwei Methylgruppen verknüpft sein müsse. Nun enthält aber der Stickstoff des Morphins und Codeïns nur je eine Methylgruppe, und es war daher möglich, daſs das Thebaïn mit jenen Verbb. nicht, wohl aber mit dem Narceïn verwandt sei. Um event. diese Verwandtschaft festzustellen, nimmt Vf. das Studium der Thebaïngruppe wieder auf und geht daher zunächst von Thebenin aus.

Das *Thebenin* ist nicht, wie HESSE angiebt, mit Thebaïn isomer, sondern aus dem letzteren durch Abspaltung einer an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe entstanden und entspricht daher der Formel $C_{18}H_{19}NO_3$. Durch die Einw. von Jodmethyl auf Thebenin entsteht ein Jodmethylat $C_{20}H_{24}NO_3J$, welches durch KOH nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}NO_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{17}H_{14}O_3$$

in *Trimethylanilin* und *Thebenol* gespalten wird. Aus der Methoxylbestimmung ergiebt sich, daſs bei der Einw. von Jodmethyl die freie Hydroxylgruppe des Thebenins nicht verändert worden ist. Es lagen also nur die zwei Möglichkeiten vor, daſs Thebenin eine tertiäre Base sei, dann muſste Kernwasserstoff durch Methyl substituiert sein, oder Thebenin konnte auch eine sekundäre Base sein, die durch Jodmethyl in jodwasserstoffsaures Thebenin einerseits und eine quaternäre Verb. andererseits verwandelt war. Diese Frage wird im Sinne der letzteren Annahme durch die folgenden zwei Rkk. entschieden. Durch Einw. von Jodäthyl auf Thebenin entsteht ein Jodäthylat, welches nach der Gleichung:

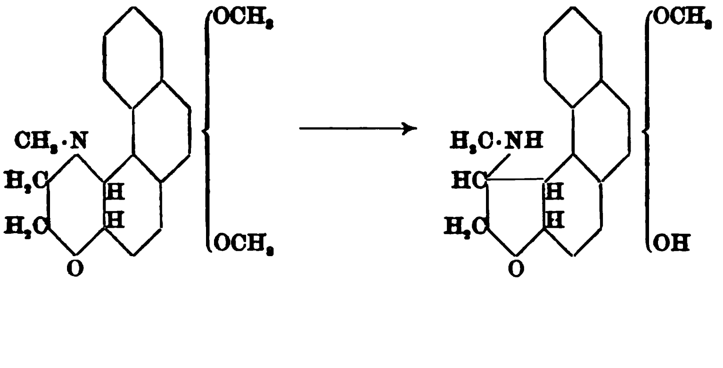
$$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{11}O\,\overset{N}{\underset{J}{;}}\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{10}O + N\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + HJ$$

in Thebenol und *Methyldiäthylamin* zerfällt. Ferner liefert Thebenin mit Phenylsenföl den *Harnstoff* $C_6H_5NH\cdot CS\cdot N\cdot C_{18}H_{18}O_3$ u. ist also zweifellos eine sekundäre Base. Diese Thatsache legte eine neue Unters. des Thebaïns nahe, welches der Formel $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>C_{15}H_9ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ von Roser u. Howard nur dann entsprechen konnte, wenn bei der Umwandlung von Thebaïn in Thebenin eine Umlagerung sich vollzogen hatte, welche von einer tertiären zu einer sekundären Base führte. Eine Wiederholung der Verss. von Roser u. Howard ergiebt, dafs Thebaïn schon nach einmaliger Addition von Jodmethyl eine fette Base abspalten kann; diese Base ist aber nicht *Trimethylamin*, sondern *Tetramethyläthylendiamin*, wie Vf. durch Synthese der letzteren Base nachweist. Das Tetramethyläthylendiamin ist aus dem Thebaïn, wie die weitere Unters. ergiebt, nicht als solches abgespalten, sondern aus *Dimethyloxäthylamin*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, sekundär entstanden. Hierdurch ist bewiesen, dafs auch im Thebaïn wie im Morphin u. Codeïn nur e i n e Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, und dafs nunmehr kein Grund mehr vorliegt, die Annahme zu verwerfen, dafs jene drei Alkaloide untereinander verwandt sind. Beim Übergang von Thebaïn in Thebenin mufs aufser der Abspaltung von an Sauerstoff gebundenem Methyl auch noch eine Umlagerung durch Anlagerung und Wiederabspaltung von W. vor sich gehen. — Das *Thebenol*, $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>C_{16}H_{10}O$, enthält ein Phenolhydroxyl, wie durch Methylierung und Acetylierung erwiesen werden kann, und wird durch Schmelzen des KOH in *Northebenol*, $(HO)_2C_{16}H_{10}O$, übergeführt werden, welches mit HJ die *Verbindung* $C_{16}H_{13}O_2J$ liefert. Durch Zinkstaubdestillation geht das Thebenol in den KW-stoff *Pyren* über; derselbe KW-stoff entsteht durch Reduktion des Thebenols mit HJ u. Phosphor. — Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Thebaïn glatt gespalten, und zwar nach der Gleichung:

$$(CH_3O)_2C_{16}H_{12}O\cdot N\cdot CH_3 + (CH_3\cdot CO)_2O + H_2O =$$
$$(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot COCH_3 + CH_3NH\cdot CH_2\cdot CH_2OH + C_2H_4O_2$$

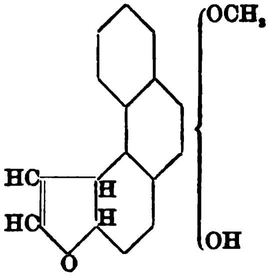
in Methyloxäthylamin und *Acetylthebaol*. Letzteres kann zu *Thebaol*, $C_{16}H_{14}O_3$, verseift u. durch Brom in das Bromderivat $C_{16}H_{14}O_4Br_2$ übergeführt werden. Ähnlich wird *Thebainjodmethylat* in Acetylthebaol u. *Dimethyloxäthylamin* gespalten. Ähnlich verlaufende Spaltungen beim Morphin und Codeïn lassen vermuten, dafs das Thebaol $(:CH_3O)_2C_{14}H_7OH$ als ein trisubstituiertes Phenanthren aufzufassen, sei und es gelingt in der That durch Zinkstaubdestillation das Thebaol in *Phenanthren* über-

I. II.

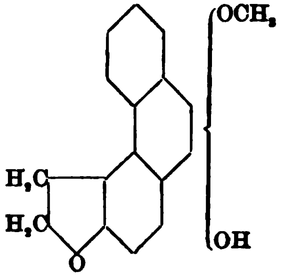


zuführen. Wird ferner Acetylthebaol mit Chroms. oxydiert, so erhält man *Acetylthebaolchinon*, welches in *Thebaolchinon* übergeführt werden kann. Letzteres ist ein o-Diketon, da es mit o-Diaminen leicht Kondensationsprodd. giebt. — Aus allen den erwähnten Rkk. folgert Vf., daſs dem Thebaïn die Formel I. zukommen könne. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid würde sich unter Aufnahme von W. der stickstoff- und sauerstoffhaltige Ring aufspalten. Der Übergang in Thebenin (II.) wäre so zu erklären, daſs auſser der Abspaltung von an Sauerstoff gedundenem Methyl eine Anlagerung und Abspaltung von W. vor sich geht, durch welche ein veränderter neuer

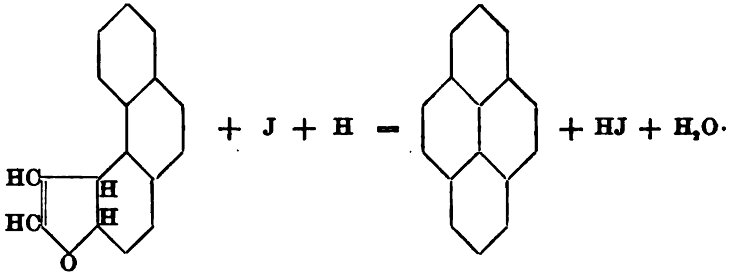
III.



IV.

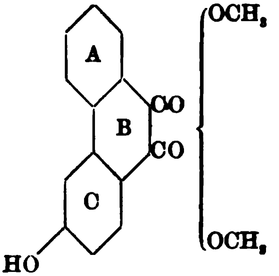


Ring, ein Derivat des Furans entsteht. Mit dieser Formel kann die Spaltung des Thebeninmethyljodids in Trimethylamin und Thebenol gut erklärt werden. Dem Thebenol kommt wohl nicht die Formel III., sondern wahrscheinlich die Formel IV. zu, wodurch sich erklären läſst, daſs das Thebenol nur eine, das Thebenin dagegen infolge tieferen Eingriffes drei Methylgruppen aufnimmt. Gleichviel welche Formel aber auch dem Thebenol zukommen möge, so ist dessen Übergang in Pyren stets leicht zu erklären, so z. B. bei der Einw. von HJ u. Phosphor nach der Gleichung:



Da das aus dem Thebain gewonnene *Thebaol* als *Oxydimethoxylphenanthren* aufzufassen ist und leicht zu *Thebaolchinon* (V.) oxydiert werden kann, so folgert Vf., daſs die Methoxylgruppen im Thebaol und folglich auch im Thebain nur an die mit *A* und *C* bezeichneten Ringe gestattet sein können. Nun ergiebt die Oxydation des Thebaolchinons mit Permanganat *o-Methoxylphtalsäure*, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 1\\ COOH & 2\\ COOH & 3\end{cases}$, woraus hervorgeht, daſs die beiden Methoxyle sich nicht in einem Ringe vorfinden, sondern auf die Ringe *A* und *C* verteilt sein müssen. Eine nähere Entscheidung über die Stellung der Methoxyle konnte noch nicht getroffen werden.

V.



Martin Freund und **Hugo Michaels**, *Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Thebain; Thebenin und seine Salze.* Wird Thebain, F. 193°, in kleinen Mengen in die zehnfache Menge von h. Salzs. (D. 1,07) eingetragen und kurze Zeit im Sieden erhalten, so entsteht Thebeninchlorhydrat, $C_{18}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$, welches wasserfrei bei 235° schm. Das Oxalat $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ schm. bei 275—276°, das Sulfat $(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$ schm. bei 209—210°. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Thebenin entsteht die Acetylverb. $C_{18}H_{16}NO_3(C_2H_3O)_3$, welche krystallwasserhaltig bei 72—80°, krystallwasserfrei bei 160—161° schm. und nicht wieder zu Thebenin verseift werden kann. Aus Thebenin (II.) u. Phenylsenföl erhält man *Thebenylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NC_{18}H_{18}O_3$, F. gegen 85°. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Thebenin entstehen nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{15}O_3 \cdot NHCH_3 + 2CH_3J = C_{17}H_{15}O_3N(CH_3)_3J + C_{17}H_{15}O_3 \cdot NHCH_3 \cdot HJ.$$

Thebeninjodhydrat und *Thebeninmethinmethyljodid*, F. 206—208°, welches durch KOH in Trimethylamin u. das Kaliumsalz des Thebenols gespalten wird. *Thebenol* (III. oder IV.) krystallisiert aus Eg. und schm. bei 186—188°. Durch Einw. von Jodäthyl auf Thebenin und darauffolgende Spaltung mit KOH entstehen Thebenol u. Methyldiäthylamin. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Thebenol in *Acetylthebenol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3O}{CH_3COO}>C_{16}H_{10}O$, Warzen aus Lg., F. 102—103°, durch Jodmethyl u. Natriumalkoholat wird es in *Methylthebenol*, $(CH_3O)_2C_{16}H_{10}O$, F. 133—134°, übergeführt. Durch Einkochen von Thebenol mit KOH entsteht *Northebenol*, $(HO)_2C_{16}H_{10}O$, F. 202—203°, welches durch HJ in *Northebenoljodhydrin*, $(HO)_2C_{16}H_{11}OJ$, übergeführt werden kann. Sowohl durch Dest. von Thebenol über Zinkstaub, als auch durch Einw. von HJ und Phosphor auf Thebenol erhält man *Pyren*. — Durch Einw. von KOH auf Thebainmethyljodid entsteht eine flüchtige Base, deren Platinverb. $C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ sich bei 252°, deren Goldverb. $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ sich bei 205° zers. Diese Base ist das *Tetramethyläthylendiamin*, welches Vff. auch synthetisch aus Dimethylamin und Äthylenbromid erhalten können.

Martin Freund und **Ernst Göbel**, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Thebain.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entstehen *Acetylthebaol* (Blättchen aus A., ll. in A., Ä., Chlf., Eg., wl. in Lg., unl. in W., F. 118—122°) u. *Methyloxäthylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, dessen Goldverb. $C_3H_9NO \cdot HAuCl_4$ bei 145—147° schm. Thebainmethyljodid auf dieselbe Art behandelt, liefert dasselbe Acetylthebaol und *Dimethyloxäthylamin-Goldsalz*, $(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 195°. Durch Einw. von Natriumäthylat in alkoh. Lsg. wird das Acetylthebaol verseift und *Thebaol*, rhombische Tafeln aus Eg., F. 94°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Eg. und Lg., gespalten. Thebaol, $C_{16}H_{14}O_3$, wird durch Essigsäureanhydrid wieder in Acetylthebaol verwandelt. Durch Brom in Chlf.-Lsg. wird Acetylthebaol in Bromacetylthebaol, $C_{18}H_{14}O_4Br_2$, F. 179°, verwandelt. Destilliert man Thebaol über Zinkstaub, so erhält man *Phenanthren*. Durch Oxydation mit Chroms. in Eg.-Lösung wird Acetylthebaol in *Acetylthebaolchinon*, $C_{18}H_{14}O_6$, gelbe, filzige Nadeln aus Eg., F. 203°, unl. in W., wl. in A. und Ä., ll. in Eg. und Chlf., übergeführt. Das Acetylthebaolchinon zeigt die LAUBENHEIMER'sche, nicht aber die BAMBERGER'sche Rk. und entsteht auch aus Acetylthebaol durch Oxydation mit schwefelsaurer Permanganatlsg. Aus dem Acetylthebaol erhält man durch Verseifung mit Natriumäthylat *Thebaolchinon* (V.), $C_{16}H_{12}O_5$, quadratische Tafeln aus Eg., F. 233°, durch Einwirkung von Brom in Chlf.-Lsg. *Bromacetylthebaolchinon*, $C_{18}H_{13}O_6Br$, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 310°. Sowohl das Acetylthebaolchinon, als auch das Thebaolchinon selbst können mit o-Toluylendiamin zu Phenanthrazinkörpern kondensiert werden, der erstere derselben, $C_{18}H_{14}O_4 \cdot C_8H_6N_2$, schmilzt bei 201—203°, der letztere, $C_{16}H_{12}O_3 \cdot C_7H_6N_2$, bei 192°. Bei der Oxydation des Thebaolchinons mit

Kaliumpermanganat erhält man *o-Methoxylphtalsäure*, welche bei 168—170° schmilzt (JACOBSEN giebt 160° an) u. sich hierbei in ihr Anhydrid, F. 93—96° (JACOBSEN 87°), verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1357—93. 28/6. [14/5.]. Frankfurt a. M. Chem. Lab. des physikal. Vereins.) FROMM.

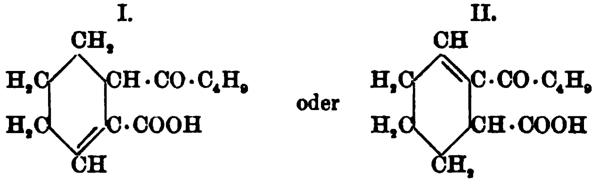
Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Einwirkung kleiner Mengen von Säuren auf die Löslichkeit von Globulin in Salzlösungen.* Vff. behandeln das Globulin aus Ricinussamen mit Salzlsgn. verschiedener Konzentrationen u. beobachten, dafs sich aus dem Globulin Teile verschiedener Löslichkeit gewinnen lassen. Alle diese Teile liefern bei der Analyse nahezu identische Werte. Verd. Essigs., in so geringen Mengen, dafs dieselbe durch Lackmus nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist im stande die l. Teile des Globulins aus ihren Lsg. vollständig oder fast vollständig auszufällen. Analoge Vers. mit l. krystallisiertem Edestin aus Hanfsamen geben dasselbe Resultat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 482—87. Juni. [12/4.].) FROMM.

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Sonnenblumensamen.* Vff. extrahieren Sonnenblumensamen mit Salzlsg. u. reinigen die erhaltenen Globuline sehr sorgfältig. Durch viele Analysen der erhaltenen Prod. werden sie zu der Meinung gebracht, dafs das Hauptproteïd der Sonnenblumensamen das Globulin *Edestin* sei, welches vermischt mit *Helianthotanninsäure* von dieser nicht ganz zu befreien ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 487—94. Juni. [12/4.].) FROMM.

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Die Proteïde von Vigna Catjang.* Das Hauptproteïd der Vigna ist ein Globulin, welches dem Legumin der Erbse und Wicke sehr gleicht, immerhin in Zusammensetzung und Eigenschaften von ihm verschieden ist und *Vignin* genannt wird. Das Vignin enthält 52,64°/₀ Kohlenstoff, 6,95°/₀ Wasserstoff, 17,25°/₀ Stickstoff, 0,5°/₀ Schwefel und 22,66°/₀ Sauerstoff. Neben dem Vignin enthält die Vigna ein Globulin, welches die Zusammensetzung u. Eigenschaften des *Phaseolins* zeigt. Endlich enthält die Vigna noch ein drittes Globulin, sll. in sehr verd. Salzlsgg., welches 53,25°/₀ Kohlenstoff, 7,07°/₀ Wasserstoff, 16,36°/₀ Stickstoff, 1,11°/₀ Schwefel und 22,21°/₀ Sauerstoff enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 494—500. Juni. [12/4.].) FROMM.

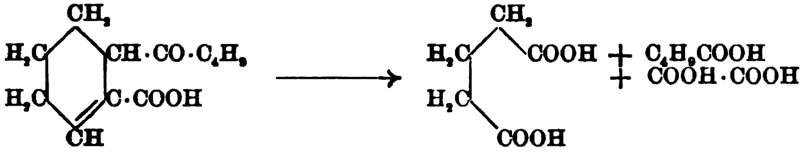
Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Proteïde der weifsen hülsigen Adzuki-Bohne (Phaseolus radiatus).* Vff. isolieren aus dieser Bohne *Phaseolin* neben einem zweiten sehr ll. Globulin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 509—13. Juni. [12/4.].) FROMM.

Giacomo Ciamician und **Paul Silber**, *Über die aromatischen Bestandteile des Sellerieöles.* Das im Handel erhältliche Sellerieöl enthält neben grofsen Mengen von Terpenen nur wenig des aromatischen Prinzips. Vff. untersuchten daher die höher sd. Anteile, sowie den Destillationsrückstand auf diese aromatischen Bestandteile, u. zwar mit Erfolg. Hierüber ist bereits früher berichtet worden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 492—506; C. **97**. I. 819).



Der *Sedanonsäure* kommt, wie die Vff. aus den Spaltungsprodd. des Sedanonsäureoxims (**97**. I. 817) und ihrem übrigen Verhalten schliefsen, eine der beiden Formeln I. oder II. zu. Sie wird durch verd. H_2SO_4 im Rohre nicht angegriffen,

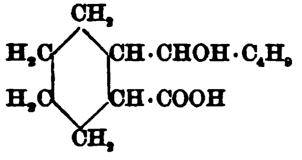
nimmt bei der Behandlung mit Natrium und A. nur 4 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die Oxys., $C_4H_9 \cdot CHOH \cdot C_6H_{10} \cdot COOH$, welche von Permanganatlsg. nicht mehr angegriffen wird, und spaltet sich endlich durch Oxydation mit Chamäleonlsg. nach dem Schema:



in normale Valerians., normale Glutars. u. Oxals., ein Umstand, welcher für Formel II. entscheidet. Demnach mufs die Sedanons. als *o-Valeryl-Δ'-tetrahydrobenzoësäure* angesprochen werden.

Da die Sedanols. der Summenformel $C_{12}H_{20}O_3$, die Sedanons. der Formel $C_{12}H_{18}O_3$ entspricht, so lag die Vermutung nahe, dafs beide SS. zu einander in einem einfachen

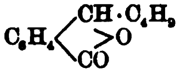
III.



IV.

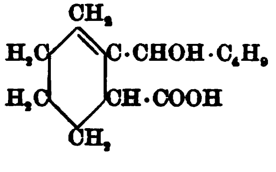
$C_6H_5<^{CHOH \cdot C_4H_9}_{COOH}$

V.

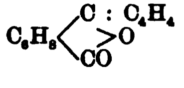


Verhältnis stehen, so dafs die Sedanols. die der Sedanons. entsprechende Alkohols. wäre. Der Vers., die Sedanons. durch Natriumamalgam in die Sedanols. umzuwandeln, liefert nun allerdings eine S. von der Zus. der Sedanols., aber nicht diese selbst. Trotz diesem negativen Ausfall des Vers. stehen die fraglichen beiden SS. in naher Beziehung; denn die Reduktion der Sedanols. mit Natrium und A. liefert dasselbe Prod., wie die entsprechende Reduktion der Sedanons., nämlich die oben erwähnte Oxys., $C_4H_9 \cdot CHOH \cdot C_6H_{10} \cdot COOH$, lange Nadeln, F. 131°, welche durch Kochen mit W. in ihr Anhydrid (Lakton) übergeht, und der die Formel III. einer *o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure (2'-Pentylolcyklohexanmethylsäure)* zukommt. Auch das Anhydrid dieser Säure zeigt den charakteristischen Geruch des Sellerieöles und des Sedanolids. Wird die Sedanols. der Oxydation mit Chamäleonlsg. unterworfen, so verwandelt sie sich zum geringen Teil in normale Valerians., Glutars., Bernsteins. u. Oxals., in der Hauptsache aber werden durch die Oxydation nur die Wasserstoffatome des hydrierten Kernes abgespalten und so eine aromatische Verb., die *o-Oxyamylbenzoësäure* (IV.), F. 71—72°, gebildet, welche leicht in ihr Anhydrid (V.), das

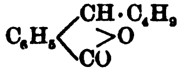
VI.



VII.



VIII.



Butylphtalid, Kp_{15}. 177—178°, übergeht. Auch das Butylphtalid zeigt den Geruch des Sedanolids. Die Oxyamylbenzoës. (V.) ist zwar in der Kälte gegen Permanganatlsg. beständig, wird indessen in der Wärme langsam oxydiert, wobei neben Essigs. und Ameisens. Phenylglyoxylcarbons. und Phtals. entstehen. Wenn aus allen diesen

Beobachtungen sich auch nicht ein bestimmter Beweis für die Formel der Sedanols. ableiten läfst, so ist durch dieselben doch die Formel VI. einer *o-Oxyamyl-Δ^6-tetrahydrobenzoësäure* sehr wahrscheinlich gemacht, zumal in Anbetracht der Thatsache, dafs auch die analog konstituierte Δ^6-Tetrahydrobenzoës. leicht zu Benzoës. oxydiert werden kann.

Da die Sedanons. aus den Rohprodd. nicht durch kalte verd. Alkalien extrahiert werden kann, nehmen Vff. an, dafs dieselbe in Form eines Anhydrids im Sellerieöl enthalten sein könne. Behandelt man die Sedanons. mit Acetylchlorid, so verwandelt sie sich in ein Öl, unl. in Alkalicarbonaten, welches den Geruch des Sedanolids zeigt und zu Sedanons. verseift werden kann. Dieses *Anhydrid der Sedanonsäure* (VII.) u. das *Sedanolid* (VIII.), Kp_{17}. 185°, dürften zusammen den Geruch des Sellerieöles bedingen. Zum Schlusse machen Vff. darauf aufmerksam, dafs Butylphtalid (IX.) u. seine Hydrierungsprodd. (X. u. XI.) alle den Selleriegeruch zeigen, und beobachten,

IX. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\cdot C_4H_9\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$ X. $C_6H_8\left<\begin{matrix}CH\cdot C_4H_9\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$ XI. $C_6H_{10}\left<\begin{matrix}CH\cdot C_4H_9\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$

XII. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C : C(CH_3)_2\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$ XIII. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\cdot C_3H_7\\ >O\\ CO\end{matrix}\right.$

dafs auch Isopropylidenphtalid (XII.) von ROSER u. dessen Hydrierungsprod. (XIII.) einen ähnlichen Geruch besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. I. 363 bis 372. 5/6.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1419—24.) FROMM.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Über die Sedanonsäure.* In dieser u. in der folgenden Arbeit (s. Nr. 5) beschreiben Vff. die Einzelheiten ihrer Verss., deren Resultate im vorstehenden Referat wiedergegeben sind. — Reduktion mit Natrium. *o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure = (2^1)-Pentylolcyklohexanmethylsäure.* 6 g Sedanonsäure werden in 600 ccm A. gel. und mit Na gesättigt. Das Na-Salz wird in wss. Lsg. mit H_2SO_4 zers. und die S. mit Ä. extrahiert, wollige, verfilzte M., F. 120°, (aber doch identisch mit der aus Sedanols. [siehe unten] erhaltenen S.), l. in Ä., Bzl., Essigester, in alkal. Lsg. gegen 2%ige $KMnO_4$-Lsg. beständig, wandelt sich leicht in *Hexahydrobutylphtalid* um:

$$C_6H_{10}<\begin{matrix}CH(OH)C_4H_9\\ COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_{10}\left<\begin{matrix}CH\cdot C_4H_9\\ >O\\ CO\end{matrix}\right. .$$

Bei der Reduktion mit Na-Amalgam wird die Sedanons. in der Kälte nicht verändert, beim Kochen entsteht eine ölige S., $C_{12}H_{20}O_3$.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. 4 g Sedanons., in 100 ccm alkal. W. gel., entfärben 650 ccm 2%ige $KMnO_4$-Lsg. Es entstehen normale Valerians., normale Glutars. und Oxals. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1424—27. 28/6. [Mai.] Bologna.) HESSE.

Berichtigung zu Band 97. I.

Seite 74 Z. 19 v. o. statt Acetonöl lies Acetonölen.
„ 1204 Z. 15 v. u. lies: „Ätznatron“ statt „Ätzkali“.
„ 1205 Z. 2 v. o. „Fluoresceïnchlorid durch Fluoresceïn“ statt „KOH durch NaOH“.
„ 1205 Z. 13 v. o. lies „Natronschmelze“ statt „Kalischmelze“.
„ 1289 Sp. 2 vor Z. 4 v. u. schalte ein: MABERY (CH. F.) und KITTELBERGER (A. S.), Amerikan. Petroleum 1188.

Schlufs der Redaktion: den 12. Juli 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. **Nr. 5.** **4. August.**

Apparate.

François Dupont, *Gelbes Licht für den Polarisationsapparat.* Vf. empfiehlt zur Erzielung des gelben Natriumlichtes die Anwendung eines Gemenges von NaCl und Na-Triphosphat, welche im ungefähren Verhältnis ihrer Molekulargewichte zusammengeschmolzen werden. Das Gemisch schmilzt leichter als NaCl allein, spratzt nicht und giebt ein glänzendes, gelbes Licht von auffallender Beständigkeit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 584. 20/6.) Hesse.

Fig. 38.

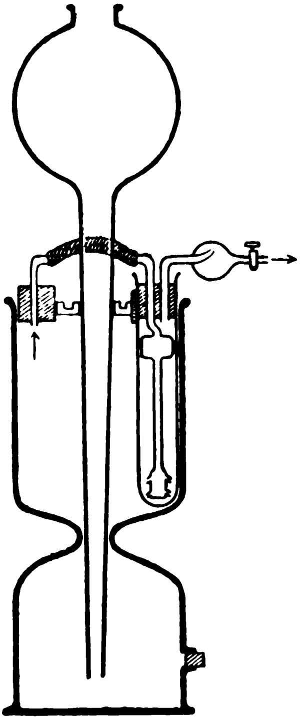


Fig. 39.

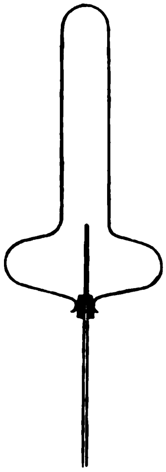


Fig. 40.

J. Walter, *Eine neue Waschflasche* (Fig. 38). Die gewöhnl. Waschflaschen leiden bekanntlich an dem Übelstande der zu kurzen und geringen Berührung zwischen dem Gase u. der Fl., die Gasblasen steigen zu rasch in letzterer empor. Es wurde schon auf die verschiedenste Art versucht, diesen Mangel zu beheben, um eine wirksamere Wasch- und Absorptionsflasche zu erhalten; die beistehend abgebildete Form stellt sich ebenfalls diese Aufgabe u. löst sie in einer von dem Üblichen abweichenden

Weise. Das Gaszuführungsrohr reicht auch hier bis auf den Boden der Flasche, wo es verengt und nach aufwärts gebogen ist; die Mündung befindet sich unter einer kleinen Glocke, die das eine Ende einer Glasspirale bildet, welche das Gaszuleitungsrohr umgiebt und an diesem befestigt ist. Die Waschfl. kann bis über das obere offene Ende der Spirale reichen, oder es braucht auch nur so viel eingefüllt zu sein, daſs etwa $^1/_4$ der Anzahl der Windungen noch darüber hinausragen. Die Gasblasen, welche unter der kleinen Glasglocke austreten, gelangen in die Spirale, u. jede Blase schiebt in dieser ein Flüssigkeitssäulchen vor sich her, welches die innere Spiralwandung immer wieder von neuem benetzt, so daſs das Gas auf diesem langen Wege — für eine Waschflasche der hohen Form, von etwa 30 cm Höhe, ist die Glasröhre, welche die Spirale bildet, ca. 90 cm lang — mit einer sehr groſsen benetzten Oberfläche in Berührung kommt. Gas und Fl. treten am oberen Spiralende aus; indem die Fl. immer vom Boden des Gefäſses nach oben geführt wird, findet eine fortwährende Zirkulation der Absorptionsfl. statt. Beim Beginn des Einleitens verdrängt das Gas zunächst die Fl. in einigen Spiralwindungen, dann tritt ein Ansaugen ein, und jede Gasblase nimmt Fl. mit sich. Öffnet man im Anfang die Gasführung zu rasch, so treten ein paar Blasen daneben heraus, sonst kann man die Stärke des Gasstromes in weiten Grenzen verändern, besonders wenn die Waschfl. bis nahe an das obere Spiralende reicht, ohne daſs ein Versagen eintritt.

Diese Waschflaschen werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig in drei Gröſsen hergestellt u. sind als Gebrauchsmuster eingetragen. (J. pr. Chem. **55**. 507—8. Basel. Mai.) Arendt.

H. Witzel, *Ein neuer Laboratoriumsapparat* (Fig. 39). Derselbe dient zur kontinuierlichen *Entwicklung getrockneter u. gewaschener Gase.* Er ist eine Kombination vom Kipp'schen Gasentwickler mit einer Wasch- oder Trockenflasche, die derartig konstruiert ist, daſs ein Überspritzen der Wasch- oder Trockenfl. ganz unmöglich ist. Sämtliche Verbb. sind mittels Kautschuk ausgeführt. Der App. wird im kgl. chem. Laboratorium zu Erlangen, hauptsächlich zur Reduktion des Kupferoxyds im Rose'schen Tiegel benutzt und funktioniert vollkommen zufriedenstellend. Der unter Nr. 75030 gesetzlich geschützte App. wird von der Glasinstrumentenfabrik Robert Schreiber, Frauenwald i. Thür., in drei Gröſsen hergestellt. (Chem.-Ztg. **21**. 536.) Arendt.

Johann Fiumi, *Apparat zur Demonstration der Absorption des Ammoniakgases durch Wasser.* Der bekannte Vorlesungsversuch zur Demonstration der Absorption des Ammoniakgases läſst sich sehr schön mit dem in Fig. 40 skizzierten App. ausführen. Derselbe ist aus dickem Glase, der cylindrische Teil ist 26 cm hoch, der flaschenförmige hat einen Durchmesser von 15 cm. Das eindringende W. kann sich in dem erweiterten Teile verbreiten, so daſs die innere Spitze der Glasröhre immer über dem W. hervorragt, wodurch eine Verlängerung der Springbrunnenerscheinung hervorgerufen wird. Vf. färbt das W. mit geröteter Lackmustinktur, wodurch der Wasserstrahl blau wird. (Chem.-Ztg. **21**. 520. 30/6.) Meyer.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Joachim Sperber, *Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten der Gase auf Grund meiner Theorie von der Valenz.* Ausgehend von dem Satze, daſs bei Gasen von gleicher oder nahezu gleicher relativer Wärme, wie Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff einerseits und Chlor- und Bromdampf andererseits, die Ausdehnung pro Calorie dieselbe, bei Gasen von verschiedener relativer Wärme z. B. Cl und O der relativen Wärme umgekehrt proportional ist, berechnet Vf. auf Grund der von ihm

(Z. anorg. Ch. **14.** 164; C. **97.** I. 789) entwickelten Valenz- und Affinitätstheorie die Ausdehnungskoeffizienten von *Fluor*, *Chlor*, *Brom* und *Sauerstoff*. (Z. anorg. Ch. **14.** 374—78. 26/6. [27/3.] Zürich.) Meyer.

W. **Nernst**, *Die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen.* Die moderne Lösungstheorie giebt über die Vorgänge bei der Auflösung der Metalle u. bei ihrer elektrolytischen Abscheidung erschöpfende Auskunft. Man schreibt den Ionen alle Eigenschaften elektrisch-neutraler Moleküle zu u. auſserdem superponierend die von ihrer elektrischen Ladung herrührenden Wirkungen. Die zur Zers. einer Lsg. nötige elektromotorische Kraft setzt sich aus den elektromotorischen Kräften an den Elektroden nach der logarithmischen Formel zusammen. Die Konzentration der Ionen in der Lsg. ist unter normalen Verhältnissen von ziemlich geringem Einfluſs auf die zur Zers. nötige elektromotorische Kraft, sie gewinnt aber bedeutenden Einfluſs, wenn sie bei der B. wl. Substanzen oder komplexer Ionen sehr klein wird. Daher rührt es z. B., daſs der Strom eines Daniellelementes sich umkehrt, wenn das Kupfer statt von Kupfersulfat von Kaliumkupfercyanid umgeben wird, weil wegen der äuſserst geringen Konzentration der Kupferionen in dieser Lsg. die bei der Auflösung des Kupfers entwickelte elektromotorische Kraft gröſser wird, als die bei der Ausscheidung des Zinks aus seiner Lsg. verbrauchte elektromotorische Kraft. Elektrolyse geht dann von statten, wenn die elektromotorische Kraft groſs genug ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten auszuscheiden.

Die Auffassung von Le Blanc, daſs die B. von Knallgas bei der Zers. von vielen SS., Basen u. Salzen davon herrührt, daſs die Wasserstoff- u. Hydroxylionen leichter ihre Ladungen abgeben, als die Metall- oder Säureionen, giebt einen vorzüglichen Aufschluſs über viele Erscheinungen der Elektrolyse. Nach dieser Auffassung wird in solchen Fällen primär das W. zers. Eine Schwierigkeit bietet es aber, daſs die sichtbare Wasserzers. erst bei einer Spannung von 1,68 Volt beginnt, während eine Gaskette aus Wasserstoff und Sauerstoff nur eine elektromotorische Kraft von 1,08 Volt liefert. Wenn man aber mit einer groſsen mit Sauerstoff beladenen Anode und mit einer kleinen spitzenförmigen Kathode verd. Schwefels. elektrolysiert, so beobachtet man bei steigender elektromotorischer Kraft eine schnelle Zunahme der Stromstärke von einer elektromotorischen Kraft von 1,08 Volt an. Bei Kalilauge als Elektrolyt ist der Knick bei 1,08 Volt weniger deutlich, u. daneben tritt ein Knick bei 1,40 Volt auf. Wenn man umgekehrt eine groſse mit Wasserstoff beladene Kathode und eine spitzenförmige Anode benutzt, so ist der Knick bei 1,08 Volt bei Kalilauge sehr deutlich, bei Schwefels. weniger deutlich. Daneben zeigt sich noch ein Knick in Kalilauge bei 1,40 Volt, in Schwefels. bei 1,68 und bei 1,9 Volt.

Dies Verhalten wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, daſs das W. nicht nur Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$, sondern daneben in sehr kleiner Menge Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{=}{O}$ liefert. Die Entladungsspannung der O-Ionen liegt bei 1,08 Volt, u. diese Spannung kann in der Gaskette auch nur gewonnen werden, weil in ihr aus dem gasförmigen Sauerstoff zunächst nur O-Ionen entstehen. Die Menge der O-Ionen in der Kalilauge ist sehr klein, die der OH-Ionen sehr viel gröſser, und demgemäſs ist bei spitzenförmiger Anode der Knick bei der Entladungsspannung der OH-Ionen, 1,70 Volt, weit schärfer als bei der Entladungsspannung der O-Ionen. In Schwefels. ist auch die Konzentration der OH-Ionen gering, und demgemäſs sind beide Knicke unscharf. Der Knick bei 1,40 Volt entspricht der Entladung der Kaliumionen; bei 1,9 werden die $\overset{=}{SO_4}$-Ionen, bei 2,6 die $\overline{HSO_4}$-Ionen entladen. Wegen der sehr geringen Anzahl der O-Ionen tritt eine deutlich sichtbare Entwicklung gröſserer Mengen Knallgas erst ein, wenn die Spannung einen solchen Betrag erreicht, daſs die OH-Ionen entladen werden. Es ergiebt sich aus der starken Zunahme der Stromstärke bei den-

jenigen elektromotorischen Kräften, bei welchen Kaliumionen und HSO_4-Ionen entladen werden, dafs zwar eine primäre Wasserzers. möglich ist, dafs aber in Wirklichkeit die Wasserzers. fast immer sekundär erfolgt, d. h. unter primärer Entladung von Metallionen und Säureresten. — Die Zersetzungsspannungen der einzelnen Ionen sind auch von grofser Bedeutung für die Erklärung zahlreicher chemischer Vorgänge, namentlich des Verhaltens von Metallen gegen Lsgg. Durch Variation der Spannung, mit der man eine Lsg. elektrolysiert, kann man die aktive M., mit der ein Stoff in Rk. tritt, variieren und z. B. bewirken, dafs Chlor in verschiedenem Grade chlorierend auf organische Verbb. wirkt, je nachdem man es unter minimalen oder sehr grofsen Drucken an der Anode auftreten läfst. — Bei dem Übergang der Ladungen von einem Ion auf ein anderes müssen die Ladungen eine wenn auch minimale Zeit frei von jedem materiellen Substrat sein, also eine selbständige Existenz besitzen. Vielleicht gelingt es, durch weitere Entwicklung dieses Gedankens eine Lsg. vieler wichtiger Probleme, z. B. des Rätsels der metallischen Leitung zu finden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1547—63. 12/7. [24/5.*].) Bodländer.

J. S. Ames und **W. J. Humphreys**. *Eine Notiz über den Einflufs des Druckes auf die Reihen im Spektrum eines Elementes.* Man kann bekanntlich im Spektrum vieler Elemente drei Reihen von Linien unterscheiden, deren Wellenlängen einer gewissen einfachen mathematischen Formel gehorchen. Es wurde geprüft, in wie weit der Druck auf die Lage der Spektrallinien einen Einflufs ausübt. Das Spektrum wurde durch Verflüchtigung der Elemente im Bogenlicht unter Druck erhalten und photographiert. Alle Linien derselben Reihe eines Elementes werden nach demselben Gesetz verschoben. Ist $p_1 - p_0$ die Druckänderung, λ die Wellenlänge und $\Delta\lambda$ ihre Änderung durch den Druck, so gilt das Gesetz $\Delta\lambda = \lambda\beta\,(p_1 - p_0)$, wobei β für jede Reihe eines Elementes konstant ist und für die erste untergeordnete Reihe doppelt so grofs ist als für die Hauptreihe u. halb so grofs als für die zweite untergeordnete Reihe. Für die gleiche Reihe bei verschiedenen Elementen ist β verschieden. Bei ähnlichen Elementen, z. B. Zink, Kadmium, Quecksilber, zeigt sich aber die Eigentümlichkeit, dafs der Wert von β angenähert der Kubikwurzel aus dem Atomgewicht proportional ist. Diesen Beobachtungen suchen die Vff. eine kinetische Deutung zu geben. Die Temperatur scheint ohne Einflufs auf die Wellenlänge der Linien zu sein. Der Druck wirkt, indem er die Zahl der Zusammenstöfse in der Zeiteinheit vermehrt. Es können auf Grund dieser Annahme und auf Grund der weiteren Annahme, dafs die Moleküle, die die Hauptreihe hervorrufen, einfacher sind, als diejenigen, die die erste u. diese einfacher, als diejenigen, die die zweite untergeordnete Reihe hervorrufen, die beobachteten Beziehungen zum Teil erklärt werden. (Johns Hopkins Univ.-Circular **16**. Nr. 130; Chem. News **76**. 21—22. 9/7.) Bodländer.

G. P. Drossbach, *Über die sogenannte Lumineszenz.* Die Thatsache, dafs reines Thoroxyd in einer Bunsenflamme schwach leuchtet, dafs aber ein Gehalt an $^1/_2$—$1\,^0/_0$ Ceroxyd das Licht um das 10 bis 12fache verstärkt, darf nicht auf katalytische Wirkungen des Cers zurückgeführt werden, da die Wärmemenge, die bei der Verbrennung des Leuchtgases frei wird, durch die Ggw. katalytisch wirkender Substanzen nicht beeinflufst wird. (Vgl. Killing, J. f. Gasbel. **39**. 697; C. **97**. I. 213.) Der Vf. glaubt, dafs die Erscheinung auf Resonanz zurückzuführen sei. Die Schwingungen der Thoroxydmoleküle seien nicht denen der Bunsenflamme synchron; die Ggw. des Ceroxyds mache beide Schwingungen synchron etwa wie ein Wachsklümpchen zwei wenig verschiedene Stimmgabeln gleich gestimmt machen könne. (J. f. Gasbel. **1897**. Sep. vom Vf.) Bodländer.

L. G. Bogajevsky, *Über das Gesetz der Veränderlichkeit der Wärmekapazitätsdifferenzen.* Von den Formeln der „korrespondierenden Zustände“ leitet Vf. den Ausdruck:

$$C_p - C_v = \frac{E}{1 - \frac{F}{\eta}}$$

ab, wo E eine Konstante, abhängig von der chemischen Natur der Verb., η eine Funktion der Temperatur $= \frac{T}{T_c}$ (T_c krit. Temp.), und F eine Funktion des entsprechenden Volums $\frac{v}{Y}$ bedeutet. F ist unabhängig von der Temperatur, und $\frac{C_p - C_v}{E}$, wenn ausgedrückt für gleiche Volume (λ) u. gleiche Temperaturen (η), konstant für alle Verbb., unabhängig von deren Zus. Die Interpolierung mit den von Amagat für $(C_p - C_v)$ für CO_2 und Luft gegebenen Gröfsen giebt gute Übereinstimmung und für F die Gröfse 0,7857 mit mittlerem Quadratfehler = 0,0075. — In weiterer Entwicklung des Gegenstandes giebt Vf. eine eingehende Kritik der van der Waals'schen Gleichung im Zusammenhang mit der Ansicht über die Kontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustandes (Journ. der russ. chem.-phys. Ges. **29**. 97—107. Physikalischer Teil. [11/3.] Petersburg.) Pinkus.

Wl. Kistjakowsky, *Zur Van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie der Lösungen.* Da die Formel Van't Hoff's für die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von dem Molekulargewicht der gel. Substanz:

$$\Delta t = \iota \cdot \frac{RT^2}{Qn}$$

für konz. Lsgg. nicht immer befriedigende Resultate ergiebt, und die Abweichungen von der Lösungswärme abzuhängen scheinen, so schlägt Vf. die Einschaltung eines Faktors F (Digamma) vor:

$$\Delta t = (\iota + F)\frac{RT^2}{Qn} \quad \text{oder}$$

$$\Delta t = (\iota + F)\frac{R \cdot TT'}{Qn} \quad \text{(I.)}$$

wo T' die beobachtete absolute Schmelztemperatur bedeutet. Unter Heranziehung der Gröfse der Lösungswärme erhält man hieraus:

$$\Delta t = \frac{T\left(\iota\frac{RT'}{n} + z\right)}{Q} \quad \text{(II.)};$$

z ist die Wärme, ausgeschieden beim Verdünnen von n Kilogrammen mit 1 kg des Lösungsmittels; darauf folgt:

$$F = lg - \iota = \frac{zn}{RT}.$$

lg ist die relative Zahl der Moleküle, berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung. Der Formel II. kann man sich nur in Fällen bedienen, wo die Verdünnungswärme genau bekannt ist, und wo bei steigender Konzentration keine komplexen Moleküle entstehen (vergl. Kistjakowsky, Z. physik. Ch. **1890**). Bei Verss. mit HCl-Lsgg. zeigte die Berechnung gute Übereinstimmung mit der Beobachtung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 286—87. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

F. Mylius und **R. Funk**, *Über die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze in Wasser bei 18°.* Es wurde die Löslichkeit der folgenden Salze bestimmt:

	Salz:	Stabil bei 18°	D. der Lösung	Prozente wasserfreien Salzes	Gramme Salz in 100 g W.	Wassermoleküle auf 1 Mol. wasserfreien Salzes
1	Lithiumchlorat . .	$(LiClO_3)_2$	1,815	75,8	313,5	3,2
2	Calciumchlorat . .	$Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$	1,729	64	177,8	6,5
3	Lithiumchromat . .	$Li_2CrO_4 + 2H_2O$	1,574	52,6	110,9	6,7
4	Zinkchlorat . . .	$Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$	1,914	65	186,2	7
5	Kaliumfluorid. . .	$(KF)_2 + 4H_2O$	1,502	48	92,3	7
6	Calciumnitrat. . .	$Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$	1,548	54,8	121,2	7,4
7	Magnesiumchlorat .	$Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$	1,594	56,3	128,6	8,2
8	Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	1,664	53,9	116,9	9
9	Strontiumchlorat .	$Sr(ClO_3)_2$	1,839	63,6	174,9	9,3
10	Lithiumbromat . .	$(LiBrO_3)_2$	1,833	60,4	153,7	9,8
11	Magnesiumbromid .	$MgBr_2 + 6H_2O$	1,655	50,8	103,4	9,9
12	Magnesiumjodid . .	$MgJ_2 + 8H_2O$	1,909	59,7	148	10,4
13	Magnesiumnitrat .	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	1,384	43,1	75,7	10,8
14	Magnesiumchromat.	$MgCrO_4 + 7H_2O$	1,422	42	72,3	11
15	Bleichlorat. . . .	$Pb(ClO_3)_2 + H_2O$	1,947	60,2	151,3	13,7
16	Natriumchromat. .	$Na_2CrO_4 + 10H_2O$	1,409	38,1	61,4	14,6
17	Lithiumjodat . . .	$(LiJO_3)_2$	1,568	44,6	80,3	25,2
18	Natriumfluorid . .	$(NaF)_2$	1,044	4,3	4,4	104,8
19	Magnesiumjodat. .	$Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$	1,078	6,44	6,88	292
20	Calciumjodat . . .	$Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$	1	0,25	0,25	868
21	Lithiumfluorid . .	$(LiF)_2$	1,003	0,27	0,27	1038

Die Formeln der Salze aus einwertigen Metallen und einwertigen SS. sind verdoppelt, damit die molekularen Löslichkeiten besser verglichen werden können. In einer zweiten Tabelle werden die Wassermoleküle mitgeteilt, welche ein Molekül des mit der Lsg. im Gleichgewicht befindlichen, nicht des wasserfreien Salzes enthalten. Auch werden die Schmelzpunkte der Salze angegeben. Das *Magnesiumjodat* bildet neben dem Hydrat mit 4 Mol. W. auch ein Hydrat, $Mg(JO_3)_2 + 10H_2O$, welches in durchsichtigen, an der Luft verwitternden Pyramiden krystallisiert und bei 50° schm. Die Schmelze krystallisiert auch bei 0° noch nicht von selbst, sondern erst beim Reiben mit einem Glasstab oder bei Berührung mit einem Krystall. Die Löslichkeitskurven der Hydrate mit 4 u. mit 10 Mol. W. schneiden sich bei 13°; oberhalb dieser Temperatur ist das Hydrat mit 4 Mol. W. stabil. Trotzdem kann auch das wasserreichere Salz im verschlossenen Gefäfs monatelang bei Zimmertemperatur unverändert aufbewahrt werden. Beim Erhitzen gesättigter Legg. von Magnesiumjodat bildet sich ein mikrokrystallinischer Nd. eines wasserärmeren Salzes, das in W. anscheinend unl. ist, aber in Berührung mit W. allmählich in das Hydrat übergeht. Vom Zinkjodat konnte ein Hydrat mit mehr als 2 Mol. W. nicht erhalten werden. Die Übersättigungserscheinungen deuten aber darauf hin, dafs ein ll. höheres Hydrat existiert. Calciumjodat bildet die Hydrate $Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$ und $Ca(JO_3)_2 + H_2O$, deren Löslichkeitskurven sich bei etwa 32° schneiden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Hexahydrat stabil. Das von Ditte beschriebene Salz mit 4 Mol. W. ist wahrscheinlich ein Gemenge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1716—25. 12/7. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) Bodländer.

H. W. Wiley und **W. D. Bigelow**, *Über die experimentelle Bestimmung des hydrothermischen Wertes einer Calorimeterbombe.* Man kann den Wärmewert einer Calorimeterbombe bestimmen durch Verbrennung einer Verb. von bekannter Ver-

brennungswärme in der Bombe oder durch Bestimmung der Temperaturerhöhung bei Vermischung gewogener Mengen W. und Schwefels. in der Bombe oder durch Berechnung aus der Zus., Gewichtsmenge u. den spezifischen Wärmen der Bestandteile der Bombe oder endlich durch Bestimmung der Temperaturänderung, die eine gewogene Menge W. erfährt, wenn sie in die Bombe, deren Temperatur gleichfalls bestimmt wird, gegossen wird. Die letztere Methode haben die Vff. angewandt. Sie beschreiben im einzelnen die Kautelen, die bei der Bestimmung und Berechnung angewandt wurden. Der Temperaturunterschied zwischen Bombe und zugesetztem W. betrug nur 5°; die Temperaturen wurden an BECKMANN'schen Thermometern abgelesen. Die Bombe enthielt vor Zusatz des erwärmten W. 1000 ccm W.; 700 ccm wurden zugesetzt. Der Wasserwert der Bombe ergab sich in vier Bestimmungen zu 398,1 bis 410,3, im Mittel zu 405,6, während der aus den Bestandteilen der Bombe berechnete Wert 410,6 beträgt. Die Anwendung der REGNAULT-PFAUNDLER'schen Formel für die Korrektur der Endtemperatur ist nicht nötig, da eine einfachere Berechnungsweise zu praktisch denselben Zahlen führt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 439—51. Juni. U.-S. Dep. of Agriculture.) BODLÄNDER.

O. Ohmann, *Abänderungen einiger chemischer Fundamentalversuche zur Untersuchung der Luft.* 1. Einfache Verbrennung des Eisens (Eisenstaub) an der Luft; 2. Erhitzen eines Metalles bei Luftabschlufs; 3. Gewichtszunahme bei der Verbrennung; 4. Veränderung einer abgeschlossenen Luftmenge infolge einer Verbrennung; 5. Verbrennung von Eisen in Sauerstoff. — Hieran schliefst sich 6. Zers der Kohlens. durch glühenden Magnesiumstaub. (Z. physik.-chem. Unterr. **10**. 169—75. Berlin.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

R. Metzner, *Verbindungen des Tellurjodids u. -bromids mit den entsprechenden Haloidsäuren.* 1. *Tellurjodidjodhydrat.* Tellurs. wird mit einer kalt gesättigten Lsg. von HJ behandelt und in die dunkelbraune Lsg. ein HJ-Strom eingeleitet. Die Lsg. erhitzt sich, und es scheiden sich schöne, quadratische Nadeln von der Zus. $TeJ_4 \cdot HJ \cdot 8H_2O$ aus, welche zerfliefslich sind und an der Luft sich in eine braune Fl. verwandeln. Bei Luftabschlufs erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 55°, bei höherer Temperatur wird HJ abgespalten, und es bildet sich TeJ_4, welches die Form des Jodhydrats beibehält. — 2. *Tellurbromidbromhydrat* wird in ähnlicher Weise dargestellt, beim Abkühlen der Fl. erhält man schöne, orangerote Krystalle von der Zus. $TeBr_4 \cdot HBr \cdot 5H_2O$, F. 20° unter B. von HBr, rauchen an der Luft u. zerfliefsen, sind in einer HBr-Atmosphäre unverändert haltbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1448—51. [21/6.*] Sorbonne. Lab. von DITTE.) HESSE.

R. L. Taylor, *Unterjodige Säure und Hypojodite.* Wenn man Lsgg. von Jod in reinem W. mit Alkalien versetzt, erhält man Lsgg., die nahezu die theoretische Menge an Hypojodit enthalten. Die reinen wss. Lsgg. wirken hier weit besser, als Jodjodkaliumlsgg. oder als festes Jod. Die Bestimmung der Hypojodite durch die bleichende Wirkung auf Indigo ist erschwert, wenn ein grofser Überschufs von Alkali zugegen ist, weil dann der Farbstoff von selbst vorübergehend entfärbt wird. Bei Vermeidung eines Überschusses an Alkali kann man durch Indigolsg. 95% des nach der Gleichung:

$$2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$$

erwarteten Hypojodits nachweisen. Die Menge des Hypojodits kann man auch dadurch bestimmen, dafs man kohlensaures W. zu der alkal. Lsg. des Hypojodits giebt, wobei die dem Hypojodit entsprechende Menge Jod entbunden wird, die mit Natriumarsenitlsg. tritriert werden kann. Da Kohlens. nur die Hypojodite, nicht aber die

Jodate zersetzt, kann man auf diesem Wege beide Salze neben einander bestimmen. Die Hypojoditlsgg. sind sehr unbeständig und verlieren bei 3—4 Minuten langem Kochen vollständig ihr Bleichvermögen. Konz. Lsgg. von Hypojodit, aber in geringerer Ausbeute, erhält man, wenn man in der wss. Jodlsg. fein verteiltes Jod suspendiert und die Lsg. mit Alkali versetzt. Eine solche Lsg. bleicht Indigo stark, giebt mit Kobaltlsg. beim Stehen einen schwarzen Nd., mit Manganosalzen sofort einen dunkelbraunen Nd., mit Bleisalzen einen braunen Nd. und mit Wasserstoffsuperoxyd lebhafte Sauerstoffentw. Allerdings reagiert, wie LUNGE und SCHOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1883) hervorgehoben haben, auch ein Gemisch von Jodid und Jodat mit Wasserstoffsuperoxyd, aber diese Rk. erfolgt nur langsam oder in der Wärme. Setzt man zu der alkal. Hypojoditlsg. Silbernitrat, so entsteht ein Nd., der bei Behandlung mit S. eine bleichende Fl. giebt, während das Filtrat von dem Silbernd. nicht mehr bleicht. Wie schon SCHÖNBEIN beobachtet hat, bläut die alkal. Hypojoditlsg. Stärke intensiv. Dies liegt daran, dafs die Rk.:

$$2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$$

umkehrbar und daher nicht vollständig ist. Bei einem grofsen Überschufs von Alkali bläut die Lsg. die Stärke nicht. Eine Jodjodkaliumlsg. giebt wenig Hypojodit, weil das Hypojodit mit dem Jodkalium im umgekehrten Sinn reagiert. Auch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers durch Ozon trotz der Ggw. des hierbei entstehenden Ätzkalis wird durch den Überschufs an Jodkalium erklärt. Die Angaben von LUNGE und SCHOCH über die relative Beständigkeit ihrer Lsgg. von Calciumhypojodit und andere Angaben werden durch die Beobachtungen des Vf. nicht bestätigt. (Wird fortgesetzt.) (Mem. and Proc. of the Manchester Lit. and Philos. Soc. **41**. Teil III; Chem. News **76**. 17—20. 9/7.) BODLÄNDER.

Pouget, *Über die Kaliumsulfoantimonite.* Die von DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 168; C. **86**. 178) dargestellten Verbb. können als Kondensationsprodd. eines normalen Kaliumsulfoantimonits von der Formel K_3SbS_3 betrachtet werden, welche aus letzterem Salz nach den Gleichungen:

$$2K_3SbS_3 = K_2S + K_4Sb_2S_5$$
$$4K_3SbS_3 = 3K_2S + K_6Sb_4S_7$$

entstehen. Zur Darst. des bisher noch nicht gewonnenen *normalen Kaliumsulfoantimonits*, K_3SbS_3, wird Sb_2S_3 in einer konz. K_2S-Lsg. im Verhältnis $Sb_2S_3 : 3K_2S$ gel. und die Lsg. unter Luftabschlufs warm konzentriert. Es bilden sich dann Krystalle des normalen Antimonits, K_3SbS_3, ll. in W., zerfliefslich, verändern sich schnell an der Luft. — Das dem normalen Antimonit entsprechende *Kaliummetasulfoantimonit*, $KSbS_2$, wird in folgender Weise dargestellt: Ein Gemisch von $Sb_2S_3 + K_2S$, also eine Lsg. von K_4SbS_5, wird in der Kälte im Vakuum verdunstet. Es scheiden sich dann Krystalle des Salzes $K_4Sb_2S_5$ aus, welche beim Erhitzen unter Luftabschlufs nach der Gleichung:

$$K_4Sb_2S_5 = KSb_2 + K_3SbS_3$$

sich zers. Das erstere der beiden Salze scheidet sich zuerst in Form kleiner, roter Krystalle aus. Bei genügender Konzentration erhält man nur noch Krystalle des normalen Salzes K_3SbS_3. — Das Metaantimonit, $KSbS_2$, kryst. in kleinen, roten Oktaedern mit schwarzem Reflex, leicht veränderlich an der Luft, unl. in k. W., werden durch sd. W. zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1445—47. [21/6.*] Rennes. Fakultät d. Wiss.) HESSE.

A. Dupré, *Notiz über eine mögliche Feuersgefahr während des Transportes von Bariumsuperoxyd.* Gelegentlich der Unters. über die Ursache eines Schiffsbrandes auf hoher See hat der Vf. Versuche über die Feuergefährlichkeit des Bariumsuper-

oxyds angestellt. Während nach den früheren Unterss. (J. Soc. Chem. Ind. **13**. 198; C. **94**. I. 940) Natriumsuperoxyd im Gemisch mit organischen Substanzen auf Zusatz von W. eine explosionsartige Entzündung hervorruft, ist Bariumsuperoxyd unter gleichen Bedingungen ungefährlich. Dagegen ruft Bariumsuperoxyd eine Entflammung hervor, wenn es zwischen Holz einem starken Schlag oder einer auch nur mäfsigen Reibung ausgesetzt wird. Das in Fässern gut verpackte Bariumsuperoxyd ist durchaus ungefährlich; Feuersgefahr kann aber eintreten, wenn die Verpackung schlecht ist, so dafs bei starkem Seegang ein Teil des Prod. zwischen den Kisten gerieben wird. In dem zur Unters. gekommenen Falle rührte das Feuer nicht von dem Bariumsuperoxyd her. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 492—94. 30/6. London Section. [14/6.*].) BODLÄNDER.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Farbe der Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums.* Bei seinen verschiedenen Unterss. hat Vf. die Intensität der Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums beliebig ändern können, aber es gelang nicht, eine Anderung der Farbe derselben hervorzubringen. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als das Schwefelcalcium je nach den Bedingungen eine verschiedene Phosphoreszenz zeigt. Vf. beschreibt noch eine Reihe von Verss. mit Schwefelstrontium, aus denen folgendes hervorgeht: Hat man ein phosphoreszierendes Schwefelstrontium erhalten, so bleibt die Eigenschaft der Phosphoreszenz bestehen, sie wird weder in ihrer Farbe, noch in ihrer Intensität durch eine starke Einw. der Temperatur modifiziert. Die Temperatur, bei welcher sich die Sulfide bilden, hat anscheinend keinen grofsen Einflufs auf die Phosphoreszenz, denn die am stärksten phosphoreszierenden Sulfide sind nicht diejenigen, zu deren Darst. starke und lange Erhitzung notwendig war. Das Schwefelstrontium zeigt stets eine mehr oder weniger intensive, grüne Phosphoreszenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1521—23. [28/6.*] Madrid. Lab. der École centrale des Arts et Métiers.) HESSE.

K. D. Chruschtschoff, *Neue Elemente.* Die Methoden, die PROSPER BARRIÈRE zur Isolierung des „*Luciums*“ benutzt, zeigen grofse Ähnlichkeit mit den von Vf. für Reindarst. des „*Russiums*“ angewandten. Vf. hat letzthin die diesbezüglichen Arbeiten wieder aufgenommen und aus 25 kg aus dem Monazitsande erhaltenen Rohmaterials 35 g mit den Eigenschaften des Russiums erhalten. Nach früheren und neuen Bestimmungen ist das Äquivalentgewicht des Elements = 70,5. — Aus dem von letzten Spuren an *Th* befreiten *Ce* (vermittels CuO) hat Vf. einige Fraktionen dargestellt, mit den Atomgewichten: 138, 140, 142, 146, 156,5, die geringe Unterschiede, hauptsächlich in der Nuance der Gelbfärbung zeigen, welche die MO_2-Stufe auszeichnet; die Oxyde M_2O_3 sind farblos. — Zu den von AUER entdeckten Komponenten des Didyms, will Vf. ein drittes, das *Glaukodymium* gefunden haben, ausgezeichnet durch die bläuliche(?) Farbe der Salze; sein Spektrum entspricht einem Teil des Absorptionsspektrums, welches das AUER'sche Neodymium giebt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 206—8. Sitzungsber. 6/3.*) PINKUS.

P. Kusnetzoff, *Über Hydrate des $MnBr_2$.* Das *Tetrahydrat* schm. bei 64,3° u. zers. sich dabei zu dem niederen Hydrat, einem rosaroten Pulver. Aus dem Filtrate scheidet sich bei 0° $MnBr_2 + 6H_2O$ aus. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 288. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) PINKUS.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. IX. Mitteilung.* 1. Über Praseo- und Violeokobaltsalze (Forts. zu **96**. II. 1086). A. WERNER hat die Kobaltammoniakverbb. in zwei Reihen geometrisch isomerer Salzgruppen angeordnet, die eine der Praseo-, die andere der Violeoreihe angehörig (Z. anorg. Ch. **8**. 182; C. **95**. I. 586), ohne dafs, wie JÖRGENSEN hervorhebt, die experimentellen Grundlagen für eine solche Betrachtung gegeben wären. Diese Anordnung WERNER'S führt, wie Vf. an einzelnen Beispielen ausführt, zu ent-

schiedenen Widersprüchen. Vf. kommt zu dem Resultat, daſs ein solcher Unterschied zwischen Praseo- und Violeosalzen, wie er bei den Kobaltäthylendiaminsalzen faktisch besteht, bei den Kobaltammoniaksalzen nicht vorkommt; es liegt dies, wie Vf. schon früher ausgeführt hat, in der eigentümlichen Struktur der Gruppen $(NH_3)_4$, bezw. $(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2)_2$ begründet. Verfasser fühlt sich daher vorläufig nicht veranlaſst, von der älteren Art der Betrachtungsweise der Kobaltammoniakverbb. abzugehen, da dieselbe nur die auch wirklich gefundenen Isomerien voraussehen läſst.

Weiterhin knüpft Vf. an die späteren Abhandlungen von Werner u. Miolati und von Werner u. Klein (Z. physik. Ch. **21**. 225; C. **97**. I. 18 u. Z. anorg. Ch. **14**. 21. 28; C. **97**. I. 683) an. Vf. hält den fundamentalen Satz von Werner's Theorie: „Daſs in den Verbb. $M(NH_3)_3X$ überhaupt kein elektronegativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions zeigt", für nicht gültig, wenigstens läſst er sich nicht auf das Dinitrotriamminkobaltchlorid anwenden. Auch die Einreihung der Sulfato- u. Oxalopentamminpurpureosalze in Werner's System ist eine gezwungene. Schlieſslich wendet sich Vf. gegen die von Werner vorgeschlagene Nomenklatur (Z. anorg. Ch. **14**. 21; C. **97**. I. 684).

2. Über Praseo- und Dichrosalze. Vf. verbessert die Darst. der von Klein bearbeiteten Chloropraseosalze (l. c.), indem er nicht vom schwer zu reinigenden Carbonatotetramminchlorid ausgeht, sondern von dem leichter zugänglichen Chloroaquotetramminchlorid oder dem Diaquotetramminsulfat. Für die Darst. macht Vf. spezielle Angaben. Das Praseochlorid enthält nach Vf.'s Unterss. 1 Mol. H_2O, während das Bromid, übereinstimmend mit Klein, wasserfrei gefunden wurde. Aus der Lsg. des sauren Sulfats erhielt Vf. mit Natriumdithionat einen grünlich glänzenden, krystallinischen Nd. der Zus. $[Cl_2 \cdot CO \cdot (NH_3)_4]_2S_2O_6$.

Praseochlorid wird beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 leicht in saures Sulfat übergeführt. Umgekehrt liefert letzteres bei entsprechender Behandlung mit mäſsig konz. HCl das Chlorid. Vf. hat diese Umsetzungen auf das Dichrochlorid übertragen. Letzteres geht beim Verreiben mit Schwefels. (1 : 1 Vol.) in das Sulfat: Das *saure Dichloroaquotriamminkobaltsulfat*, $Cl_2 \cdot CO(NH_3)_3OH_2 \cdot SO_4H$, über, grünliche Nadeln. Dieses Salz verwandelt sich mit HCl in das Chlorid zurück. Aus dem Sulfat wurde ein Ag-Salz, $Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_3OH_2 \cdot SO_4Ag$, als olivengrüner Nd. erhalten. — *Dichloroaquotriamminkobaltnitrat*, $Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_3OH_2 \cdot NO_3$, scheidet sich aus der eiskalten Lsg. des Sulfats durch Zusatz von HNO_3 als graugrüner, krystallinischer Nd. ab. Aus der wss. Lsg. des Disulfats scheidet sich beim Stehen das *Chlorodiaquotriamminkobaltsulfat*, $Cl \cdot CO{<}{}^{OH_2}_{(NH_3)_3OH_2}\Big\}SO_4$, in violetten, rhombischen Tafeln (isomorph mit Chloroaquotetramminsulfat) ab.

Hierdurch ist die Konstitution der Dichrosalze sichergestellt. Die von Werner ausgesprochene, auf physikalische Verhältnisse fuſsende Auffassung, daſs Dichrochlorid mit Praseochlorid analog ist, wird dadurch bestätigt. Es bildet, wie letzteres, ein saures Dichlorosulfat, ein krystallinisches Dichloronitrat und ein analoges Ag-Salz, welches sich unter Violettfärbung der Fl. zers. Auch die Zersetzlichkeit des sauren Praseosulfats zu violettem Chloroaquotetramminsulfat findet sich beim sauren Dichrosulfat unter B. von Chlorodiaquotriamminsulfat wieder. Folgende Verbb. entsprechen sich also vollständig:

Praseosalze.	Dichrosalze.
$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4Cl \cdot H_2O$	$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_3OH_2 \cdot Cl$
$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4 \cdot NO_3$	$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_3OH_2 \cdot NO_3$
$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4 \cdot SO_4H$	$Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_3OH_2 \cdot SO_4H$
$Cl \cdot Co{<}{}^{OH_2}_{(NH_3)_4}\Big\}SO_4$	$Cl \cdot Co{<}{}^{OH_2}_{(NH_3)_3OH_2}\Big\}SO_4$

(Z. anorg. Ch. **14**. 404—22. 26/6. [31/3.] Kopenhagen. Polyt. Lehranst.) Meyer.

Jules Garnier, *Über die Leichtflüssigkeit des geschmolzenen Nickels.* Bei der Reduktion von Nickeloxyd bei einer die Schmelztemperatur des Ni übersteigenden Temperatur beobachtete Vf., daſs das geschmolzene Metall in die feinsten Kanäle der Holzkohle eingedrungen war. Diese Kanäle waren angefüllt von sehr feinen, biegsamen Nickelfäden. Die Holzkohle war dadurch sehr bröcklich geworden. — Aus der Leichtflüssigkeit des Ni erklärt sich die Erhöhung der Festigkeit des Eisens, welche durch Zusatz von Ni hervorgerufen wird. Das Ni füllt alle intermolekularen Zwischenräume des Eisens aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1447—48. [21/6.*].)
Hesse.

J. N. Bolschakoff, *Über die Hydrate des $NiBr_2$.* Zu dem bis jetzt bekannten $NiBr_2 + 3H_2O$ fügt Vf. $NiBr_2 + 6H_2O$, dessen Krystalle sich bei +28,5° unter Ausscheidung des Trihydrats zers., und das unzers. bei —2,5° schm. $NiBr_2 + 9H_2O$ hinzu. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 288. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.)
Pinkus.

Pouget, *Über die Silbersulfoantimonite.* Bei Zusatz von $AgNO_3$ zu einer verd. Lsg. von norm. K-Sulfoantimonit, K_3SbS_3 ($^1/_{10}$ Mol. pro Liter) entsteht ein amorpher, schwarzer Nd. Wenn das K-Salz im Überschuſs vorhanden ist, so hat der Nd. die Formel Ag_3SbS_3. Mit konz. Lsgg. des Sulfoantimonits entsteht erst ein schwarzer Nd., welcher sich in einen gelben, kryst. Nd. von der Zus. KAg_2SbS_3 verwandelt. Setzt man weiter $AgNO_3$ hinzu, so entsteht dauernd der schwarze Nd. Vf. hat die Konzentration der Lsg. ermittelt, durch welche die Rk. begrenzt ist. Es ergab sich der Wert 0,29 Mol. pro Liter, so daſs bei Anwendung einer verdünnteren Lsg. allein das *Trisilbersulfoantimonit*, Ag_3SbS_3, entsteht. — Das gelbe Salz KAg_2SbS_3 kann auch durch Einw. von überschüssigem K-Sulfoantimonit auf Schwefelsilber erhalten werden; durch Schwefelalkalien wird es zers., desgl. durch sd. W. nach der Gleichung:

$$3KAg_2SbS_3 = K_3SbS_3 + 2Ag_3SbS_3.$$

Setzt man zu irgend einer Lsg. des K-Sulfonantimonits überschüssiges $AgNO_3$, so entsteht immer ein schwarzer Nd., welcher aber keine definierte Verb., sondern ein Gemenge ist. — Auch mit Schwefelantimon u. $AgNO_3$ tritt Umsetzung ein. Bei Einw. der beiden Prodd. aufeinander bildet sich ein schwarzer Nd. von Schwefelsilber und Schwefelantimon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1518—20. [28/6.*] Rennes. Fakultät d. Wiss.)
Hesse.

A. Sabanejeff, *Über die Nichtexistenz der kolloidalen Wolframsäure.* Vf. erhielt bei genauer Einhaltung der von Graham (Proc. Royal Soc. London **13**. 340; Ann. Chim. Phys. (4.) **3**. 128) gegebenen Vorschriften die als kolloidale Wolframsäure bezeichnete Verb. in Ausbeuten von 20—25% (statt nach Graham 80%); ein Ausscheiden des pulvrigen Nd. des Hydrates während des Dialysierens läſst sich nur vermeiden, wenn man nicht die theoretische Menge, sondern 17,5—18 g HCl (1,19) auf 50 g des Salzes 3HCl auf $2(Na_2WO_4 + 2H_2O)$ nimmt. Durch darauffolgende Dialyse wurde die amorphe Verb., in allen Eigenschaften mit der von Graham (l. c.) beschriebenen übereinstimmend, erhalten. Dieselbe enthielt jedoch stets Alkali, welches selbst durch groſsen Überschuſs an HCl nicht entfernt werden konnte. Die vollkommene Analyse ergab, daſs die Verb. nicht Wolframs., sondern das *amorphe Na-Metawolframat* war:

$$4Na_2OWO_3 + 6HCl = Na_2O \cdot 4WO_3 + 6NaCl.$$

Neben letzteren entsteht das sehr beständige *Doppelsalz* $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 2NaCl \cdot H_2O$; es ist dies der Grund, weshalb die Wolframate NaCl hartnäckig zurückhalten.

Das amorphe Na-Metawolframat läſst sich durch Erhitzen mit W. in das krystallisierte überführen. Die Gefrierungstemperaturen betragen:

koll. Salz	C. 4,7178	t°. 0,130	i. 1,43
kryst. Salz	C. 4,6958	t°. 0,146	i. 1,62

die elektrische Leitungsfähigkeit:

v	16,0	32,0	64,0	128,0	256,0	512,0	1024,0
kryst. Salz μ	135,5	146,6	159,9	176,8	195,5	214,3	233,1
koll. Salz μ	125,2	137,5	150,6	166,9	186,5	207,6	232,1

Die Möglichkeit, dafs die Unterschiede zwischen beiden Salzen durch geringe Beimengungen von Metawolframs. in dem amorphen hervorgerufen wird, begegnete Vf., indem er Lsgg. des krystallisierten mit $^1/_2$—3% Metawolframs. darstellte. Es konnte in keinem Falle auf diesem Wege das kolloidale Salz erhalten werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 243—49. [23/4.]; Z. anorg. Ch. **14**. 354—60. 26/6. [3/8.]. Moskau.) Pinkus.

Organische Chemie.

Ach. Livache, *Über die Rolle des Mangans bei gewissen Oxydationen.* Veranlafst durch die Mitteilung von Villiers (S. 177), erinnert Vf. daran, dafs er bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 1311; C. **84**. 94) dargelegt habe, dafs bei Anwendung von Mn die Oxydation trocknender Öle schneller bewirkt wird, als durch andere Metalle. Enthält Leinöl z. B. Spuren von Mn, so wird es in 6 Stdn. getrocknet, während mit Pb 24 Stdn., mit Cu, Zn, Co 36 Stdn. und mit Ni, Fe, Cr 48 Stdn. notwendig sind. Das Mn oxydiert sich leicht an der Luft und überträgt dann den O leicht auf das Öl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1520—21. [28/6.*].) Hesse.

G. Arth, *Über die Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat.* Veranlafst durch die Arbeit von Chavastelon (S. 256) teilt Vf. einige Beobachtungen über die Einw. von Acetylen auf $AgNO_3$ mit. Nach Blochmann ist das Acetylensilber ein gelber Nd., während andere Autoren das Acetylensilber als weifsen Nd. beschreiben. Nach seinen Verss. nimmt Vf. an, dafs bei der Einw. von Acetylen auf $AgNO_3$ zuerst die Verb. $C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$ entsteht, welche sich schliefslich in die Verb. C_2Ag_2 umwandelt. Es bildet sich hierbei aber ein gelbes Zwischenprod. von noch unbekannter Konstitution, welches auch in Ggw. von NH_3 entsteht. — Die Bestimmung des Ag in obigen Verbb. erfolgt leicht durch Elektrolyse. C_2Ag_2 löst sich leicht in einer genügend konz. Cyankaliumlsg. unter Entw. von Acetylen auf:

$$C_2Ag_2 + 4KCN + 2H_2O = 2(AgCN \cdot KCN) + 2KOH + C_2H_2.$$

Die Verb. $C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$ reagiert in gleicher Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1534—36. [28/6.*].) Hesse.

J. Lebrun, *Über die explosiven Eigenschaften des Acetylengases bei Drucken unter zwei Atmosphären.* Acetylengas bietet zweierlei Arten von Explosionsgefahren. Die erste ist in der Konstitution derselben begründet, in der Eigenschaft, unter gewissen Bedingungen sich in seine Elemente unter Wärmeentwicklung und plötzlicher Volumvermehrung zu zersetzen. Unter einem Drucke von 2 Atm. und in noch höherem Mafse in verflüssigtem Zustande ist diese Zers. nach Berthelot's Verss. aufserordentlich gefährlich. Die zweite Gefahr beruht auf der Eigenschaft des Acetylens, mit Luft explosible Gemische zu bilden. Reines Acetylengas u. Gemische mit Luft bis zu 50% herab verbrennen bei Entzündung durch den elektrischen Funken ohne Explosion unter starker Kohleabscheidung an den Polen. Ein 40%ig. Gemisch liefert

eine schwache Explosion und starke Kohleabscheidung, ebenso ein 30%ig. Gemisch. 20—40%ig. Gemische geben starke Explosion und sehr geringe, bezw. gar keine Kohleabscheidung. Die 3%ig. Mischung vereinigt sich mit Heftigkeit bei schwacher Expansion u. ohne Kohleabscheidung; 2%ig. Gemische u. darunter liefern keinerlei Expansion; 5—3%ig. Gemische könnten bei Gasmotoren verwendet werden, da die Explosion relativ langsam verläuft u. ohne jede Rufsbildung. (Union pharm. **1897.** 15/6.; Rev. chim. anal. appl. **5.** 252—54.) HEFELMANN.

W. A. Kowalewsky, *Über das Atomvolum und die Molekularrefraktion in den Chloranhydriden der Alkylphosphorsäuren.* Die von N. MENSCHUTKIN (LIEBIG's Ann. **139.** 343) durch Einwirkung von PCl_3 auf die entsprechenden Alkohole erhaltenen Chloranhydride der *Äthyl-*, *Isobutyl-* und *Isoamylphosphorsäuren* hat Vf. näher untersucht und die Methyl- und Propylverbb. neu dargestellt. — *Chloranhydrid der Methylphosphorsäure*, $CH_3O \cdot PCl_2$: In PCl_3 wird ein gleicher Teil CH_3OH langsam eintropfen gelassen u. die Rk. auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Es scheidet sich roter P aus, und nebenbei entsteht etwas CH_3Cl. Reaktionsprod. wird durch Dest. gereinigt. Ausbeute 70%. Farblose, an der Luft rauchende Fl., Kp_{758}. 95—96°; D^0_4. 1,4275; D^{20}_4. 1,3980; Ausdehnungskoeffizient bei 10° 0,001 47; Brechungskoeffizient $[n]_D$ (bestimmt in PULFRICH's Refraktometer bei 20°) 1,477 25; Äquivalent der Refraktion 26,89. Die Dichte dieses, sowie der übrigen Chloranhydride wurde nach R. SCHIFF bestimmt (LIEBIG's Ann. **220**). — *Chloranhydrid der Pro-pylphosphorsäure*, $C_3H_7O \cdot PCl_2$. Darstellung wie oben. Farblose Fl., an der Luft beständiger wie das der Methylphosphors. D^0_4. 1,2495; D^{20}_4. 1,2278; Kp_{758}. 143—145°; Ausdehnungskoeffizient (bei 10°) 0,001 08; Brechungskoeffizient n_D (bei 20°) 1,466 04 und Brechungsäquivalent R = 36,39.

Das aus den DD. berechnete *Atomvolum des Phosphors* in angeführten Verbb. zeigt bei Benutzung der von H. KOPP für die Atomvolume angegebenen Werte (C = 11, H = 5,5 etc.) Schwankungen zwischen 18,09 bis 23,31.

Verbindung	Mol.-Gew.	Kp.	D^0_4.	D_4. bei Kp.	Spez. Volum bei Kp.	Differenz der spez. Volume	Atomvolum des P
$CH_3O \cdot PCl_2$	133	94°	1,4275	1,2787	104,01	—	23,31
$C_2H_5O \cdot PCl_2$	147	117,5°	1,3083	1,1831	124,24	20,23	21,54
$C_3H_7O \cdot PCl_2$	161	144°	1,2495	1,1121	144,76	20,52	20,06
$C_4H_9O \cdot PCl_2$	175	157°	1,1923	1,0625	164,79	19,94	18,09
$C_5H_{11}O \cdot PCl_2$	189	178°	1,1563	1,0144	186,31	21,60	18,59

Die homologe Differenz CH_2 der spezif. Volume ist jedoch in dieser Reihe nicht 22 (KOPP), sondern 20,57 im Mittel; nimmt man demnach das Atomvolum für C = 20,57 und für H = 5,14, so erhält man nahezu konstante Werte für P: in $CH_3 \cdot O \cdot PCl_2$ = 24,91; in $C_2H_5 \cdot OPCl_2$ = 24,57; in $C_3H_7 \cdot OPCl_2$ = 24,52; in $C_4H_9 \cdot OPCl_2$ = 23,89; in $C_5H_{11} \cdot OPCl_2$ = 24,93 — im mittleren = 24,56, was mit den Beobachtungen KOPP's (25,5 in PCl_3), THORPE's (25,3) u. LOSSEN's (25,5—26,3) (LIEBIG's Ann. **254.** 74) ziemlich übereinstimmt.

Die *Atomrefraktion des Phosphors* wurde berechnet unter Heranziehung einerseits der von CONRADI (Z. physik. Ch. **3.** 210; C. **89.** I. 662), andererseits der von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 42; C. **97.** I. 403) für die Atomrefraktionen von C, H, O, Cl angegebenen Gröfsen: die Daten der Tabelle beziehen sich auf D und $C = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}$.

Verbindung	Molekulargewicht	$D^{20}{}_{4}$	$[n]_D$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	Brechungsäquivalent	Atomrefraktion des P nach Daten von Conradi	Traube
$CH_3O\cdot PCl_2$	133	1,3980	1,47725	0,20220	26,89	7,72	7,45
$C_2H_5O\cdot PCl_2$	147	1,2857	1,47176	0,21769	32,00	8,22	7,88
$C_3H_7O\cdot PCl_2$	161	1,2278	1,46604	0,22604	36,39	8,01	7,59
$C_4H_9O\cdot PCl_2$	175	1,1657	1,46084	0,23509	41,12	8,04	7,64
$C_5H_{11}O\cdot PCl_2$	189	1,1364	1,45566	0,23904	45,18	7,60	7,02

Als mittleres ergiebt sich 7,92 u. 7,51. Zecchini fand für die Atomrefraktion des P in $C_2H_5O\cdot PCl_2$ = 8,1; in PCl_3 = 8,32 (Z. physik. Ch. **16**. 243). (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 217—22. St. Petersburg. Univ.-Lab.) Pinkus.

A. A. Jaroschenko, *Eine neue Reaktion zur Unterscheidung primärer, sekundärer uud tertiärer Alkohole* bietet die Einw. des PCl_3. Aus den *primären* entsteht dabei nach Rk.:

$$C_2H_5OH + PCl_3 = C_2H_5OPCl_2 + HCl$$

ein alkylphosphorsaures Chloranhydrid. Diese Rk. haben N. A. Menschutkin (Liebig's Ann. **139**. 343) u. W. A. Kowalewsky (vgl. vorstehendes Ref.) verfolgt. Sie verläuft zwar sehr stürmisch, jedoch relativ einheitlich; so liefert Isobutylalkohol gegen 78 % Ausbeute an $C_4H_9\cdot O\cdot PCl_2$. Nebenbei entstehen KW-stoffe und Alkylchloride. — Auf *sekundäre* wirkt PCl_3 definitiv unter B. von ungesättigten KW-stoffen. Man läfst den A. unter sorgfältigem Kühlen in das PCl_3 eintropfen und erwärmt dann auf dem Wasserbade. Untersucht wurden *Isopropyl-* und *Caprylalkohol* (*Hexylmethylcarbinol*). Die Ausbeuten an *Propylen*, bezw. *Caprylen*, betragen 80 bis 83 % des Ausgangsmaterials:

$$3CH_3\cdot CHOH\cdot CH_3 + PCl_3 = 3CH_3\cdot CH:CH_2 + 3HCl + P(OH)_3.$$

Nebenbei bleiben im Reaktionsprod. geringe Mengen an Alkylchloriden. — *Tertiäre Alkohole* werden durch PCl_3 nahezu quantitativ in die zugehörigen Chlorhydrine übergeführt. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 223—27. [6/3.] Univ.-Labor. St. Petersburg.) Pinkus.

Oskar Piloty und **Otto Ruff**, *Über die Reduktion des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxyacetons.* Piloty hatte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1559; C. **96**. II. 241) gezeigt, dafs sich in Phenylhydroxylamin, $C_6H_5\cdot NH\cdot OH$, der Benzolsulfonrest einführen und durch Spaltung der so erhaltenen Verb. mit Alkali Nitrosobenzol gewinnen läfst; da er jedoch bei der gleichen Rk. mit Benzylhydroxylamin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$, kein Nitrosobenzyl, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO$, erhalten konnte, schlofs er, dafs auf diesem Wege Nitrosoverbb. nur aus solchen Hydroxylaminen zu erhalten wären, die den Rest —NH·OH an einem tertiären C-Atom gebunden enthielten. Zur weiteren Erforschung dieser Frage wollte er Hydroxylaminderivate mit tertiärem, aliphatischem Rest darstellen. Es gelang ihm jedoch nicht, aus tertiärem Butyljodid oder -chlorid, sowie aus Triphenylmethanbromid u. $NH_2\cdot OH$ die gewünschten Verbb. zu erhalten: Freies Hydroxylamin wirkte entweder verseifend oder garnicht ein, indem sich die Carbinole, bezw. deren Äthyläther (in alkoh. Lsg.) und basische Hydroxylaminsalze, z. B. *basisch jodwasserstoffsaures Hydroxylamin*, $(NH_2\cdot OH)_2\cdot HJ$ (Glänzende Blättchen mit abgestumpften Kanten aus A., F. 103—104°) bildeten. Dagegen gelangten die Vff. durch Reduktion tertiärer aliphatischer Nitro-KW-stoffe zum Ziel. — Das ihnen als Ausgangsmaterial dienende *Nitrosoisobutylglycerin*, $(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot NO_2$, erhielten sie, nach der Vorschrift von

Henry (C. r. d. l'Acad. des sciences. **121**. 210; C. **95**. II. 525) leicht aus Nitromethan und Formaldehyd. Die Reduktion dieser Substanz in s. Lsg. ergab *Amidoisobutylglycerin*, $(HO\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot NH_2$, (Derbe Nadeln aus A., F. 167,5°. — Jodhydrat $(OH.CH_2)_3.C.NH_2HJ + {}^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln aus A., F. 188—89°), in neutraler Lsg. mit Na-Amalgam in Ggw. von Al-Sulfat dagegen das erwartete: *Tertiäre Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin (Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3)*. $(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot NH(OH)$ in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Spitze Prismen mit schrägen Endflächen, die oft zwillingsartig verwachsen sind oder rhombischen Habitus zeigen, aus A.; F. (korr.) 140°; sll. in W.; zll. in $CH_3\cdot OH$; zwl. in h. A., Aceton; fast unl. in Ä.; reagiert alkal.; schmeckt süfs; reduziert Fehling'sche Lsg. schon in der Kälte. Die Einw. von $C_6H_5\cdot SO_2Cl$ ergab in w. alkoh. Lsg. wohl eine auf die B. einer Nitrosoverb. hindeutende, intensiv grünblaue Färbung, jedoch kein fafsbares Prod. — $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. der Substanz erst intensiv braun, dann tritt eine blaue Färbung auf, die jedoch bald wieder verschwindet. — Oxalat. $[(OH:CH_2)_3\cdot C\cdot NH(OH)]_2\cdot C_2H_2O_4$. Zarte schillernde Blättchen aus A., bezw. Rechtecke mit teilweise abgestumpften Kanten, F. ca. 141° unter Zers.; sll. in W., wl. in A. und $CH_3\cdot OH$. — Pikrat. $[(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot NH(OH)]\cdot C_6H_3N_3O_7$. Kurze, zu Rosetten vereinigte Prismen aus Essigester, F. (korr.) 113—114°, sll. in W., A.; wl. in Ä., Bzl.; unl. in Lg. — *Nitroso-tertiär-isobutylglyceryl-β-hydroxylamin*, $(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot N(NO)\cdot OH$. Rhombische Tafeln aus A., F. 147° unter Zers., sll. in W., zll. in h. A., $CH_3\cdot OH$; wl. in Aceton, fast unl. in Ä.; reduziert Fehling'sche Lsg. auch beim Kochen nicht; reagiert und schmeckt stark sauer; entwickelt aus Carbonaten CO_2, aus Acetaten Essigs.; zeigt die Liebermann'sche Rk. nicht; zers. beim Kochen mit verdd. SS. unter Abspaltung von NO, H.COOH und H.CHO. — Pb-Salz, $[(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot N(NO)\cdot O]_2\cdot Pb$. Nadeln aus W.; zers. gegen 195°; ll. in W., swl. in A. — Methylester $(OH\cdot CH_2)_3\cdot C\cdot N(NO)\cdot OCH_3$. Säulchen oder Stäbchen aus A., F. 158—160°; ll. in W., zll. in A., wl. in Ä. — *Dioxyacetonoxim*, $(OH\cdot CH_2)_2\cdot C:N\cdot OH$ entsteht aus dem Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3 beim Schütteln der alkoh. Lsg. mit HgO bei 50—60° unter Abspaltung von Formaldehyd, bezw. Ameisens. in ziemlich guter Ausbeute. Spitze Pyramiden aus A.: F. 84° (korr.); sll. in W., $CH_3\cdot OH$; zll. in A., w. Essigester, Aceton; swl. in Ä., schmeckt süfs, färbt Fehling'sche Lsg. in der Kälte violett und reduziert sie beim Erwärmen; liefert mit Phenylhydrazin das *Osazon der Glycerose* (vgl. E. Fischer und J. Tafel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3386; C. **88**. 277), gelbe glänzende Blättchen aus Bzl., die, rasch erhitzt, bei 131° schm. und sich zwischen 160—170° zers. — Dafs die von ihnen erhaltene Verb. wirklich Dioxyacetonoxim ist, bewiesen Vff. durch die Synthese derselben aus der Glycerose (E. Fischer, Tafel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2636; C. **88**. 1303) und Hydroxylamin. — Beim Behandeln mit Mineralss., spaltet das Oxim $NH_2\cdot OH$ ab, doch gelang es noch nicht, das Dioxyaceton zu isolieren. Bei der Red. mit Na-Amalgam in essigs. alkoh. Lsg. entstand *Isopropylamin*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot NH_2$; dies ist interessant als erster Fall, in welchem in der Zuckergruppe durch Na-Amalgam der Ersatz von Alkoholgruppen durch H gelang. Bei Anwendung von Na-Amalgam u. Al-Sulfat wurde das symm. *Dioxyisopropylamin*, $(OH.CH_2)_2.CH.NH_2$, als äufserst hygroskopische, schwer zum Krystallisieren zu bringende M. erhalten; das Chlorhydrat, $(OH\cdot CH_2)_2\cdot CH\cdot NH_2\cdot HCl$ (Lange Nadeln, bezw. büschelförmige, zugespitzte Blättchen aus A.) ist ebenfalls hygroskopisch und schm. bei 95—97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1656—65. 12/7. [28/6.*] I. Chem. Institut d. Univers. Berlin.) Stelzner.

L. G. Bogajevsky, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Ricinussäuretriglycerid*. Die zwischen 1887—1897 ausgeführten Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen:

A. Bei Anwendung von ${}^1/_2$—3 Tln. H_2SO_4 auf 1 Tl. Triglycerid (solange H_2SO_4 nicht zu SO_2 reduziert wird), verläuft die Rk. in drei Phasen:

1. Die in der ersten gebildeten Verbb. werden durch halbnormale alkoh. KOH-Lsg. vollkommen verseift. Für jedes Hydroxyl der H_2SO_4, das in den Fettkomplex eintritt, wird ein Säurehydroxyl der organischen S. frei:

$$(HOC_{17}H_{32}CO_2)_3 \cdot C_3H_5 + HO \cdot SO_2 \cdot OH =$$
$$HO \cdot C_{11}H_{32} \cdot CO_2H + (HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2)_2 \cdot C_3H_5 \cdot (O \cdot SO_2 \cdot OH).$$

2. In der zweiten Phase entstehen Prodd., die durch $^1/_2$ norm. alkoh. KOH-Lsg. nicht vollkommen verseift werden. Die B. dieser Verbb. verläuft um so schneller, je mehr H_2SO_4 angewandt wird. Jedoch wird, ob 2 oder 3 Tle. H_2SO_4 angewandt wurden, die Acidität herabgedrückt, entsprechend der Maskierung eines Säurehydroxyls. — Frisch bereitete schwache Lsgg. zeigen wie in Phase 1. Beständigkeit der Acidität. Beim Stehen der wässerigen Lösungen tritt partieller Zerfall der gebildeten Verbb., beim Stehen der alkoholischen partielle Esterifikation ein, in desto gröfserem Mafse, je mehr H_2SO_4 angewendet wird, je höher die Sulfurierungstemperatur gestiegen, und je mehr Zeit vor der Zubereitung der Lsg., bezw. deren Zubereitung und Titration verstrichen war. — In dieser Phase beginnt auch die B. ungesättigter Verbb., proportional der angewandten H_2SO_4-Menge. — Die Sulfogruppe tritt in das alkoh. Hydroxyl:

$$(HO \cdot C_{17}H_{32}CO_2)_3 \cdot C_3H_5(OSO_2OH) = (HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{17}H_{32}CO_2)_3 \cdot C_3H_5 \cdot OH.$$

3. Bei weiterer Einw. der H_2SO_4 wächst die Verseifungszahl, jedoch unter gleichzeitiger Abnahme der Acidität. Es scheint hier die von JUILLARD angegebene B. von *Polyricinolsäuren* einzutreten.

B. Bei Einw. gröfserer Mengen W. (in 30—50-facher Verdünnung) auf das in der zweiten Phase entnommene Prod. der Rk. (2—3 Tle. H_2SO_4 auf 1 Tl. Triglycerid) treten folgende Erscheinungen ein: 1. Der Titer bleibt einige Zeit konstant; darauf beginnt die Acidität bis zu einem Maximum (1.) zu wachsen und sinkt dann wieder allmählich; das Maximum entspricht dem Freiwerden zweier Säurehydroxyle. 2. Beim Kochen der frischen Lsg. steigt die Acidität auf Maximum (1.). Kocht man die Lsgg. nach längerem Stehen, so erreicht die Acidität ein Maximum (2.), das dem Freiwerden dreier Hydroxyle entspricht, um dann wieder zu sinken. — 3. Durch Kochen in einer Lsg. von dem Aciditätsmaximum (1.) kann man das Triglycerid fast vollständig zersetzen, selbst wenn an der Rk. weniger als 2 Mol. H_2SO_4 teilgenommen hatten. Die Zers. der in der zweiten Phase erhaltenen Prodd. läfst sich demnach wie folgt darstellen:

Zers. beim Stehenlassen:

$$(HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)(HO \cdot C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + 2H_2O =$$
$$HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2H + HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + C_3H_5(OH)_3.$$

Zers. bei nachfolgendem Kochen:

$$HO \cdot SO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + H_2O = HO \cdot SO_2 \cdot OH + HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2H.$$

Das Sinken der Acidität wird durch die B. von Polyricinolss. verursacht.

C. Bei Einwirkung geringer Mengen W. (1—5 Tle. auf das Reaktionsprod. aus H_2SO_4 und Ricinusöl wird ein Anwachsen der Acidität, entsprechend einem Säurehydroxyl, beobachtet:

$$2(HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)(HO \cdot C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5(OH) + 2H_2O =$$
$$(HO \cdot SO_2 \cdot OC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH(HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2) + HOC_{17}H_{32}CO_2H +$$
$$HO \cdot SO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + C_3H_5(OH)_3.$$

Fernerer Wasserzusatz hat die Tendenz, die Zers. weiter zu leiten:

$$(HO \cdot SO_2 \cdot OC_{17}H_{32}CO_2)(HO \cdot C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + 2H_2O =$$
$$C_3H_5(OH)_3 + HO \cdot SO_2 \cdot OC_{17}H_{32}CO_2H + HOC_{17}H_{32}CO_2H.$$

Verstärkte Acidität (durch H_2SO_4) wirkt in der Richtung:

$$(HO\cdot SO_2\cdot OC_{17}H_{32}CO_2)(HO\cdot C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5\cdot(OH) + H_2O = (HO\cdot C_{17}H_{32}CO_2)_2\cdot C_3H_5(OH)\cdot HOSO_2OH.$$

D. Das normale technische *Türkischrotöl* enthält vorzugsweise: im wasserlösl. Teile die NH_4- oder die Na-Salze der SS.: $(HO\cdot SO_2\cdot OC_{17}H_{32}CO_2)(HOC_{17}H_{32}CO_2)\cdot C_3H_5OH$ und $HO\cdot C_{17}H_{32}CO_2H$. Im ätherlösl.: unverändertes Triglycerid u. Salze der Fettss. — Bei der Bereitung des Türkischrotöles in der Praxis wird dementsprechend die Rk. noch vor der Beendigung der zweiten Phase unterbrochen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 282—86. Sitzungsprotokoll. [3/4.*] Petersburg.) PINKUS.

Louis Henry, *Über verschiedene Nitroalkohole* (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **29**. 834; C. **95**. II. 156. 525 u. Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 117; C. **97**. I. 741). I. Nitroalkohole mit C_3. *Nitro-3-propanol-2*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. Verss., diesen A. durch Addition von Äthylenoxyd an Nitromethan herzustellen nach der Gleichung:

$$CH_3NO_2 + C_2H_4O = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$$

führten nicht zum Ziel; er wird gewonnen aus Trimethylenmonojodhydrin durch Kochen mit Silbernitrit in absolut äther. Lsg. (Ausbeute ca. 70%). Dickliches Öl von schwach stechendem Geruch und Geschmack; D^{18}. 1,773; Kp_{31}. 138—140°; DD. gef. 3,46, ber. 3,61; ll. in W., A., Ä. etc. Kondensiert sich leicht mit Methoxylpiperidin, $CH_2(OH)\cdot N : C_5H_{10}$, unter Wasseraustritt zu der *Verbindung* $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NO_2) : (CH_2\cdot N : C_5H_{10})_2$. Dickes Öl, das allmählich erstarrt und dann aus Methylalkohol in Nadeln krystallisiert, F. 70—71°, unl. in W., ll. in A., in Methylalkohol und in Ä. — Das diesem Nitroalkohol entsprechende Chlorderivat ist schon beschrieben (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **32**. 263; C. **96**. II. 629). — Das *Acetat des Nitro-3-propanols(1)*, $NO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$, gewinnt man aus dem Jodür durch $AgNO_2$ wie oben. Farbloses, dickliches Öl von schwachem Geruch u. stechendem Geschmack; D^{16}. 1,191, Kp_{38}. 140—142°, unl. in W.

II. Nitroalkohole mit C_5. A. Normale Nitropentanole: *Nitro-2-pentanol-3*, $CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Entsteht aus Nitroäthan u. Propanol, $CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$, bei Ggw. von etwas W. durch geringe Mengen von $KHCO_3$. Farblose, ziemlich bewegliche Fl. von schwachem Aldehydgeruch und bitterem Geschmack; D^{14}. 1,071; Kp_{43}. 118—121°; unl. in W., ll. in A. und Ä. — *Nitro-3-pentanol-2*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$, entsteht durch Addition von n-Nitropropan an Äthanal. Farblose Fl., Kp_{36}. 112°. — B. Nitroisopentanole, $(CH_3)_2 : C_3H_4(OH)(NO_2)$. — *Nitro-1-isopentanol-2*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$, bildet sich aus Nitromethan u. Isobutanal durch geringe Mengen von $KHCO_3$. Farblose Fl. von schwachem Aldehydgeruch und bitterem, später brechreizendem Geschmack (allgemeine Eigenschaft der Verbb. mit der Gruppe $-CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$); D^{14}. 1,096, Kp_{40}. 120—123°. — *Nitro-2-isopentanol-1*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2OH$, bildet sich analog aus primärem Nitroisobutan und Methanal. Farblose, schwach riechende Fl.; D. 1,0966; Kp_{36}. 138 bis 139°; unl. in W.

III. Nitroalkohole mit C_6. — *Nitro-1-isohexanol-2*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. Entsteht in derselben Weise wie die anderen Verbb. aus Nitromethan u. Isopentanal, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHO$. Dickliche Fl.; D^{14}. 1,025; Kp_{38}. 127—130°; unl. in W. — *Nitro-3-isohexanol-2*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, aus primärem Nitroisobutan und Äthanal. Fl., dem vorigen analog; D. 1,0533; Kp_{36}. 119—123°. — Vf. macht darauf aufmerksam, daß, während die D. der Alkohole C_3—C_6, die den eben erwähnten Nitroalkoholen entsprechen, mit steigendem Atomgewicht zunimmt, die D. der primären Nitrosubstitutionsprodd. dieser AA. mit steigendem

Kohlenstoffgehalt fällt, es tritt eben der Einflufs der Nitrogruppe, der die D. erhöht, gegen das übrige Molekül immer mehr zurück.

IV. Synthese von Halogennitroalkoholen. Die Chlor- oder Bromnitroparaffine addieren sich, so weit sie noch ein Atom Wasserstoff an dem Rest : $C \cdot NO_2$ gebunden enthalten, leicht an Aldehyde unter B. von Halogennitroalkoholen. — *Chlor-2-nitro-2-propanol-1*, $CH_3 \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_2OH$, wird aus Chlornitroäthan und Methanal (40%ig. Lsg.) durch $KHCO_3$ gewonnen. Zähes, farbloses Öl, erstarrt allmählich und bildet dann prismatische Nadeln; D^{14}. 1,370; F. 13,5°; Kp_{44}. 115°; DD. 4,50 gef., 4,81 ber. — *Brom-2-nitro-2-propanol-1*, $CH_3 \cdot CBr(NO_2) \cdot CH_2OH$. B. s. das Chlorprod. Nadeln von scharfem Geschmack, F. 42°, unl. in W., ll. in A., Ä. etc. — *α-Dinitroäthan* liefs sich nicht mit Methanal kondensieren. Aus Bromnitroäthan konnte *Jodnitroäthan* durch Jodnatrium nicht in reinem Zustande dargestellt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 412—29.) Rassow.

Béla von Bittó, *Ein Beitrag zur Kenntnis der α-Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze. Darstellung der α-Sulfonormalcapronsäure*, $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH + H_2O$. Aus reiner Gärungscapronsäure dargestellter α-Bromnormalcapronsäureäthylester, $CH_3(CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, wurde mit der $2^1/_2$-fachen theoretischen Menge Ammonsulfit 20—24 Stdn. gekocht, dann das NH_4-Salz mit $Ba(OH)_2$ zerlegt u. das α-sulfonormalcapronsaure Ba aus der wss. Lsg. mit A. gefällt. Die S. bildet einen gelblichen Sirup, der im Exsikkator zu einer undeutlich krystallinischen M. erstarrt und ziemlich zers. ist; ll. in W., wl. in A., swl. in Ä.; bei 110° verkohlt die Substanz. — *Salze:* Saures NH_4-Salz, $C_6H_{11}SO_5 \cdot NH_4 + H_2O$, gelblicher Sirup, der im Exsikkator zu einer anscheinend amorphen M. erstarrt; sehr hygroskopisch; reagiert stark sauer; verliert bei 140° $^1/_4$ Mol. Krystallw. — Ein neutrales NH_4-Salz konnte bisher nicht erhalten werden. — Ca-Salz, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ca + 1^1/_2H_2O$, rhombische Blätter, verliert bei 140° 1 Mol. H_2O, den Rest bei 160°. — Wasserfreies Ca-Salz, hygroskopisch; in Wasser zll., aus dieser Lsg. durch A. nicht fällbar; wird bei 200° noch nicht zers.; l. in 7,1 Tln. W. von 22,5°. — Sr-Salz, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Sr + ^1/_2H_2O$, dünne, rhombische, radial gruppierte Blätter aus W. + A.; verliert $^1/_4$ Mol. W. bei 130°, den Rest bei 200°; l. in 7,6 Tln. W. von 22°; das wasserfreie Salz ist nicht hygroskopisch, in W. zll., in A. unl. — Ba-Salze: a. $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ba + 1^1/_4H_2O$, aus verd. wss. Lsg. durch A. fällbar als dünne, radial gruppierte Nadeln; reagiert neutral; bei 130—135° verliert es das Krystallw. — b. $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ba + H_2O$ wird bei langsamem Abkühlen der h. gesättigten Lsg. erhalten; verliert bei 140° nur $^1/_4$ Mol., bei 180° dagegen alles Krystallw.; l. in 47,6 Tln. W. von 21°. — Zn-Salz, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Zn + H_2O$, weifse, äufserst hygroskopische M.; aus W. durch A. nicht fällbar, reagiert schwach alkal., giebt bei 130° $^3/_4$ Mol., den Rest des Krystallw. bei 200° ab; l. in 2,3 Tln. W. von 24°. — Cd-Salz, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Cd + H_2O$, dem Zinnsalz sehr ähnlich; reagiert neutral, wird bei 140° wasserfrei; 1 Tl. wasserfreies Salz l. in 1,2 Tln. W. von 20°. — Ag-Salz, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ag_2$, mkr. Krystallwarzen; zwl. in W., sehr hygroskopisch und lichtempfindlich, zers. oberhalb 100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1642 bis 1648. 12/7. [23/6.] Chem.-technol. Lab. d. Kgl. Josephs-Polytechnikums. Budapest.)

Stelzner.

Alan A. Claflin, *Die Fabrikation und die Anwendungen der Milchsäure.* Milchs. wird seit etwa 12 Jahren in grofsen Mengen nach dem Verf. von Avery dargestellt. Als Ausgangsmaterial dient eine Traubenzuckerlsg. von D. 1,05—1,075 mit $7^1/_2$—11% Traubenzucker; der höhere Gehalt ist vorzuziehen. Es ist vorteilhaft, wenn 10—15% des Zuckers Rohrzucker sind, der erst durch die Milchs. invertiert wird. Der Lsg. mufs eine reichliche Menge Stickstoffverbb. zugeführt werden; es genügen Ammonsalze oder Nitrate, doch sind vegetabilische Eiweifskörper, z. B. ein durch h. W. und verd. S. hergestellter Auszug aus Kleie vorzuziehen. Der Stickstoff soll etwa 2%

vom Zucker betragen. Die Zuckerlsg. wird mindestens eine Stunde durch Kochen sterilisiert und dann auf 55° C. abgekühlt. Während der Vergärung soll die Temperatur 45—55° sein; bei Innehaltung dieser Grenzen wird die Gefahr der alkoh. Gärung und der Buttersäuregärung vermieden. Die am besten geeignete Varietät von Bacillus acidi lactici ist 2—2,5 mm lang u. etwa 1 mm dick; sie wird zunächst durch Sauerwerden von Milch bei 45° durch Zusatz einer guten Kultur, u. im Lauf der Fabrikation durch Einimpfung aus gut gärender Fl. gewonnen. Es ist am besten, 20% gärender Lsg. zu der Zuckerlsg. zu geben. Bei schneller Vergärung gewinnt man technisch 98% der theoretischen Menge Milchs. Während der Milchsäurebildung muſs so weit neutralisiert werden, daſs 0,02—0,5% S. in der Fl. vorhanden sind; die Neutralisation erfolgt durch Kalkmilch oder Kreidesuspension. Wird die S. völlig neutralisiert, so tritt sofort rapide Buttersäuregärung ein. Da der Milchsäurebacillus äuſserst empfindlich ist, so kann man ihn durch Desinfektionsmittel nicht rein erhalten. Nur Senfsamenöl kann zur Reinigung der Kulturen benutzt werden. Die Milchsäuregärung wird am besten so geleitet, daſs sie in 3—6 Tagen beendet ist.

Nach der Vergärung wird die Lsg. des Calciumlaktats filtriert und eingedampft. Man kann reine Milchs. durch Krystallisation des Laktats erhalten. Für technische Zwecke dampft man nicht zur Krystallisation ein, sondern fällt den Kalk durch Schwefels. aus der Lsg. In der verd. Milchs. ist das Calciumsulfat fast unl. Man dampft das Filtrat bis auf einen Gehalt von 50% ein. Das Prod. ist eine sirupöse bräunliche Fl. von D. 1,20 und enthält etwa 7% Milchsäureanhydrid. Die Milchs. wird beim Färben der Wolle zum Beizen mit Kaliumdichromat verwendet u. empfiehlt sich weniger durch energische Reduktion, die gar kein Vorteil ist, als durch groſse Löslichkeit, Mangel an Ätzwirkung und Billigkeit. Weniger verwendbar ist die Milchs. beim Baumwolldruck; die hygroskopische Natur ist hier beim Dämpfen zuweilen störend. Wichtig dagegen ist die Verwendung der Milchs. in der Gerberei an Stelle des Kleiebades zum Entfernen des Kalks aus den Blöſsen. Auch für medizinische und häusliche Zwecke findet die Milchs. Verwendung. Die Analyse ist am besten indirekt durch Bestimmung der fremden SS. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 516—18. 30/6. New-York. Section. [21/5.*].) Bodländer.

L. W. Pisarjevsky, *Über Elektrolyse der β-Methylglycin- und β-Methylglycerinsäuren.* Elektrolysiert wurden die Kalisalze; neben CO_2, CO, O, CH_2O, $CH_3 \cdot CHO$, $CH_3 \cdot COOH$ u. $H \cdot COOH$ entsteht eine Verb., die Fehling'sche Lsg. reduziert, die jedoch nicht näher charakterisiert werden konnte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 289. [3/4.] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

P. M. Tanatar, *Über das bernsteinsaure Hydroxylamin und eines seiner Zersetzungsprodukte.* Das erstere wird aus bernsteins. Ba und $(NH_2 \cdot OH)_2 \cdot H_2SO_4$ dargestellt. Es krystallisiert in rhombischen Krystallen, ll. in h. W., swl. in A., Ä., Bzl. Beim Erwärmen entbindet es N und geht in eine dicke, farblose Fl. über, die aus Methylalkohol auskrystallisiert; ihre Zus. ist $COONH_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus der freien S. wurden *Salze* dargestellt; auch wurde die Einw. von Zn und Na-Amalgam auf diese Verbb. untersucht, jedoch ohne bestimmte Resultate. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 214. Petersburg. 6/3.*) Pinkus.

G. Meissner, *Über eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihre Imide.* Ausgehend von einer Beobachtung Ladenburg's, daſs Weinsäure beim Kochen mit Alkali inaktiviert wird, suchte Vf. eine neue *Methode der Darstellung von Mesoweinsäure aufzufinden.* Das Ergebnis zahlreicher Verss. mit wechselnden Mengen von Alkali, verschieden langer Einwirkungsdauer etc., die in tabellarischer Form mitgeteilt werden, war ein recht ungünstiges; das relativ beste Resultat (20 g Mesoweinsäure aus 1550 g Weins.) wurde erhalten, als die Weins. in $3^1/_2$ Teilen W. gelöst 8 Stunden

im Kupferkessel mit etwa 14 Teilen NaOH gekocht wurde. Dagegen gab die Methode von JUNGFLEISCH (Bull. Soc. Chim. Paris (II.). **19.** 101. C. **73.** 163) (Erhitzen von 30 g Weins. mit 4 g Wasser) bei sorgfältigem Innehalten einer Temperatur von 160—165° bessere Ausbeuten: 50 g Mesoweins. aus 890 g Weins. — Von den *Imiden der Mesoweinsäure*, deren Gewinnung durch Erhitzen der s. Salze der betreffenden Basen angestrebt wurde, liefs sich nur das *Mesoweinsäurebenzylimid*, $C_4H_4O_4$:N·CH_2·C_6H_5 (Glänzende Blättchen, F. 123—126°) gewinnen. Obwohl auch in diesem Falle überwiegend *Traubensäurebenzylimid*, $C_{11}H_{11}NO_4$ (Glänzende Nadeln, F. 167°) sich bildete, war eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus W. doch möglich. Andere Imide der Mesoweins. waren nicht erhältlich, da bei der Temperatur, die zur Abspaltung des W. nötig war, sich meist ausschliefslich Imide der Traubens. bildeten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1574—78. 12/7. [25/6]. Chem. Institut d. Univ. Breslau.) STELZNER.

L. Prunier, *Beitrag zum Studium der Darstellung von gewöhnlichem Äther.* In Ergänzung der Angaben, welche Vf. in einem früheren Artikel (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1028; C. **97.** I. 21) über die Darst. des gewöhnl. Ä. gemacht hat, führt derselbe in vorliegendem Aufsatz aus, dafs bei dem „WILLIAMSON'schen Ätherprozefs" die freie Schwefels. durch SO_2 oder Sulfonss. und deren Derivate ersetzt werden kann. So genügt es z. B., in Ggw. eines Überschusses von Bariumäthylsulfat zu operieren. Man könnte sich den Ätherbildungsvorgang in diesem Falle so vorstellen, wie es die beiden Gleichungen veranschaulichen:

1. $C_2H_5O·SO_2·OH + C_2H_5(OH) = H_2O + C_2H_5O·SO_2·C_2H_5O$ und
erstes Mol.

2. $C_2H_5O·SO_2·C_2H_5O + C_2H_5(OH) = C_2H_5·O·C_2H_5 + C_2H_5O·SO_2·OH.$
zweites Mol.

Hierbei aber wird der Ggw. von Sulfonss. nicht Rechnung getragen. Diese existieren, und zwar in merkbarer Menge, bei dem Prozefs, wie Vf. dies früher (l. c.) dargelegt hatte. Der Vers. zeigte, dafs Äthylschwefels. u. Schwefelsäureäthylester für sich oder beide zusammen bei 100° u. 140° Sulfonsäurederivate liefern, was mit der Beobachtung übereinstimmt, dafs bei der Darst. des Ä. bei 130—140° SO_2 u. Äthylen oder deren Polymere sich bilden. Bei der Ätherdarst. entsteht durch Spaltung der Äthylschwefels. bei genannter Temperatur SO_3 nach der Gleichung:

$$C_2H_5OSO_2OH = C_2H_5OH + SO_3,$$

und das gebildete Anhydrid geht mit dem A. die Verb. zu dem Ä. der Isäthions. ein; letzterer spaltet sich weiter in gewöhnlichen Ä. und Isäthionsäure:

$$OH·C_2H_4·SO_2·OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5·O·C_2H_5 + OH·C_2H_4·SO_2OH.$$

Aufserdem läfst sich durch das Auftreten des reduzierend wirkenden SO_2 gut die B. von Derivaten der Isäthions., wie $C_2H_5·C_2H_4·SO_2OH$, und von Polyäthylenverbb. gleicher Art erklären. Vf. stellt hier diese Derivate nur gewissermafsen als Typen für den Vorgang auf; es kann die Isäthions. von der Äthylsulfons. begleitet sein, was auf den Ätherbildungsvorgang bei Einw. von A. auf aromatische Sulfonss., z. B. auf Benzolsulfos. nach F. KRAFFT, neues Licht wirft.

Schliefslich weifs man, dafs der Ätherifikation des A. durch Schwefels. eine Grenze gesteckt ist, indem ein Teil der S. nach u. nach der Rk. entzogen wird, denn teils bildet sich Äthylschwefels., teils Äthylsulfat, andererseits trägt auch die Entw. von SO_2 zur fortschreitenden Verminderung der Rk. bei. Man sieht also, dafs die B. des Ä. nicht so einfach ist, wie sie die WILLIAMSON'sche Theorie hinstellt. Anstatt hierbei die fortlaufende Regeneration der Schwefels. anzunehmen, erscheint es mehr den Thatsachen entsprechend, der Einw. des A. auf die beiden Äthylschwefelsäureverbb. die

Hauptrolle zuzuerteilen, wofür auch die Zersetzungsprodd. letzterer Verbb., die Sulfonderivate, welche sich in den Rückständen bei der Ätherbildung in großen Mengen vorfinden, zeugen. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 12—16. 1/7.) PROSKAUER.

Delépine, *Einwirkung von Kali auf Formaldehyd*. Vf. hat diese Rk. eingehend thermisch verfolgt. Es entstehen keine bestimmten Verbb., aber die thermochemischen Daten, welche erhalten wurden, gestatten die Schlußfolgerung, daß Lsgg. von Formaldehyd mit einem Gehalt von 1,5—30% eine sehr benachbarte Bildungswärme besitzen, wenn sie vor genügend langer Zeit hergestellt waren; 24 Stdn. genügen hierzu. Außerdem wurde festgestellt, daß bei der Verdünnung einer konz. Formaldehydlsg. eine sofortige Wärmeentwicklung stattfindet, auf welche eine langsame Abkühlung folgt. Die Temperaturverminderung erreicht den 10-, 20-, und 30-fachen Wert einer normalen Abkühlung und vermindert sich allmählich. Eine konz. Lsg. verliert also bei der Verdünnung augenblicklich Energie, und zwar um so mehr, je größer die Verdünnung ist. Darauf gewinnt sie wieder Energie, aber die lange Dauer der Einstellung des Gleichgewichts gestattet eine Verfolgung der Erscheinung mit dem Kalorimeter nicht. — Bei Zusatz von konz. oder verd. Formaldehydlsgg. zu einer KOH-Lsg. entstehen sofort Temperaturerhöhungen, ohne daß eine sekundäre Einw. bemerkbar ist. Vf. bespricht die bei seinen Verss. erhaltenen Resultate eingehender. Bezüglich dieser Ausführungen sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1454—57. [21/6.*].) HESSE.

Delépine, *Trioxymethylen und Paraformaldehyd*. I. Trioxymethylen. Das untersuchte Prod., F. 171°, wurde durch Zusatz von H_2SO_4 zu einer konz. Lsg. von Formaldehyd gewonnen, Verbrennungswärme pro Gramm: 4095,88 cal., Bildungswärme: $C + H_2 + O = CH_2O$ (Trioxymethylen) . . . + 40,4 Cal. Die Bestimmung der Verbrennungswärme des Kondensationsprod. des flüssigen Formaldehyds bei —20° ergab das gleiche Resultat. Das Trioxymethylen l. sich beim Kochen mit W. nicht, man muß das Gemisch im Rohr auf 130° erhitzen. Diese Umwandlung in gel. Aldehyd ist isotherm, da der letztere ja auch eine Bildungswärme von 40,4 Cal. hat. Aber die beiden früher angegebenen Rkk.: B. von Ameisens. u. Methylalkohol und CO_2, sind stark exothermisch:

$$2CH_2O \text{ (gel.)} + H_2O = CH_4O \text{ (gel.)} + CH_2O_2 \text{ (gel.)} \ldots\ldots + 2 \times 8{,}1 \text{ Cal.}$$
$$3CH_2O \text{ (gel.)} + H_2O = 2CH_4O \text{ (gel.)} + CO_2 \text{ (gasf.)} \ldots\ldots + 3 \times 11{,}3 \text{ Cal.}$$

Für die Polymerisationswärme des Gases ergiebt sich:

$$nCH_2O \text{ (gasf.)} = (CH_2O)_n \text{ (Trioxymethylen)} \ldots\ldots + n \times 15 \text{ Cal.}$$

II. Paraformaldehyd. Die Bestimmung der Verbrennungswärme pro Gramm ergab: 3747,4 cal., also für 32,25 g Hydrat 120,8 Cal. (konst. Druck und Vol.) Es ergiebt sich also:

$$C + H_2 + O = CH_2O \text{ (Paraformaldehyd)} \ldots\ldots + 42{,}5 \text{ Cal.}$$

Die Formel $(CH_2O)_8 + H_2O$ des Paraformaldehyds stellt nicht die Konstitution der Verb. dar, sondern nur, daß das Prod. hydratisiert ist. Der Paraformaldehyd ist wahrscheinlich nur ein Glied einer Reihe von Dehydratationsprodd. des Aldehydhydrats $CH_2(OH)_2$:

$$nCH_2<^{OH}_{OH} = (CH_2O)_nH_2O + (n - 1)H_2O.$$

Aus den thermochemischen Daten ergiebt sich, warum bei der Konzentration Paraformaldehyd und nicht Trioxymethylen entsteht, letzteres bildet sich nur bei Ggw. eines Dehydratationsmittels, wie H_2SO_4.

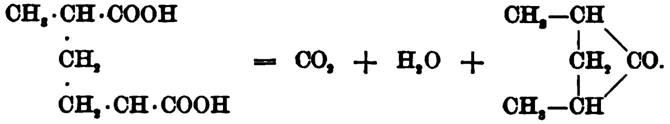
Aus der Bildungswärme des Paraformaldehyds folgt:

Paraformaldehyd + Wasser = gel. Formaldehyd . . . . — 2,1 Cal.

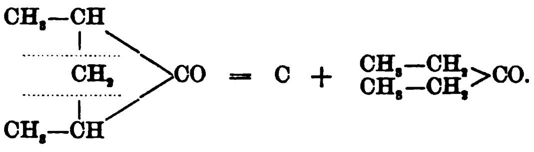
Ist die Lösungswärme des Paraformaldehyds bekannt, so kann man die Bildungswärme des gel. Formaldehyds berechnen und mit dem gefundenen Wert vergleichen. Es ergiebt sich die Zahl 40,05 Cal., welche der früher gefundenen sehr nahe kommt. Aus den thermochemischen Unterss. erklären sich nun folgende Eigenschaften der Formaldehydlösungen: 1. Die Vereinigung des Gases und des W. ist keine einfache Lösungserscheinung, sondern es entstehen Hydrate. 2. Das Gas kann aus seiner Lsg. durch Wärme nicht ausgetrieben werden, weil die Lösungswärme des Gases so grofs ist (+ 15 Cal. für CH_2O). 3. Bei der Destillation der Lsg. entsteht ein Gemenge von W. und Aldehyd, letzterer konz. sich aber in dem Gefäfs, ohne zu destillieren, weil sich Paraformaldehyd bildet. 4. Die eigentümlichen, thermischen Erscheinungen, welche beim Verdünnen auftreten, kann man leicht erklären, wenn man die gleichzeitige Ggw. von Formaldehyd und Paraformaldehyd annimmt. Durch die Verdünnung des ersteren wird momentan Wärme entwickelt, durch die Verdünnung des letzteren Wärme absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1525 bis 1528. [28/6.*].) Hesse.

William A. Davis, *Der Gehalt der käuflichen Formaldehydlösungen.* Die von Lüttke gegebene Tabelle der D. der wss. Lsgg. von Formaldehyd ist nicht mehr giltig, weil der Formaldehyd jetzt weit reiner, namentlich mehr von Methylalkohol befreit, in den Handel kommt. Der Vf. teilt eine Tabelle der D. der wss. Lsgg. von Formaldehyd zwischen 1 und 40% mit. Der Tabelle ist das reinste von Kahlbaum zu beziehende Präparat zu Grunde gelegt. Der Gehalt an Formaldehyd wurde jodometrisch bestimmt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 502—3. 30/6. London. Section. [14/6.*].) Bodländer.

Jakowleff u. **Bjelzoff**, *Synthese des Dimethyl-* (Kp. 115—120°) *und des Diäthyltetramethylenketons* (Kp. 160—165°) *aus den s. Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren durch trockene Destillation der Barytsalze:*



Sie geben mit essigsaurem Semicarbazid krystallisierte Prodd.; daneben entstehen die *Diäthyl-* und *Dipropylketone* wahrscheinlich durch Zers. der Tetramethylenketone:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 280—81. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

Pionchon, *Beobachtungen über die Molekularvolume verschiedener Kohlehydrate bei 0°. (Auszug.)* Nach Joule und Playfair ist das von einer gegebenen Menge Saccharose bei 0° eingenommene Volum gleich dem Volum, welches das in der Saccharose in seinen Elementen vorhandene W. im Zustand von Eis einnehmen würde. Dieselbe Beziehung ergiebt sich für Laktose. Man hat in diesem Fall:

$$\text{Volum von } C_{12}H_{24}O_{12} = \frac{360\text{ g}}{1,53} = 235,2\text{ ccm}$$

$$\text{Volum von } 12\,H_2O \text{ als Eis} = \frac{216}{0{,}9184} = 235{,}2 \text{ ccm.}$$

Vf. hat andere Kohlehydrate auf diese Beziehung hin untersucht, um festzustellen, ob diese Beziehung eine allgemeine Eigenschaft der Kohlehydrate ist, so daſs also der im Zucker enthaltene Kohlenstoff bezüglich des Molekularvolums nicht mitrechnet, oder ob nur eine zufällige Zahlenidentität vorliegt. Es muſsten zu diesem Zweck die D. D. und die Molekularvolume einer groſsen Anzahl von Kohlehydraten bestimmt werden. Das D. der Kohlehydrate wurde unter Anwendung von Toluol, in welchem die untersuchten Substanzen unl. waren, ermittelt. Die Resultate der Unters. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Kohlehydrate	Formeln $C_\alpha H_{2\beta} O_\beta$	$D^0 = d$	Mol.-Volum $\frac{C_\alpha H_{2\beta} O_\beta}{d}$	Vol. von $\beta(H_2O)$ als Eis	D. D., welche von der Joule'schen Beziehung verlangt werden	Differenzen zwischen der beobachteten und berechneten DD.
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	1,535	97,7	97,99	1,53	0,005
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	1,538	117,0	117,6	1,53	0,008
Lävulose ...	$C_6H_{12}O_6$	1,555	115,7	117,6	1,53	0,0025
Saccharose .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,59	215,1	215,6	1,586	0,004
Laktose ...	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	1,53	235,2	235,2	1,53	0,000
Melezitose ..	$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$	1,5565	347,7	352,8	1,53	0,026
Raffinose ...	$C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$	1,465	405,4	411,58	1,443	0,022

Keine der erhaltenen Zahlen widerspricht der Verallgemeinerung der Bemerkung von Joule und Playfair. — Berechnet man das Molekularvolum aus dem Atomvolum unter Annahme von 9,9 für C, 6,2 für H und 5,5, 2,3 u. 0,4 für O, je nachdem der O eine saure, alkoh. oder aldehydische Funktion hat, so ergiebt sich eine Übereinstimmung für wasserfreie Kohlehydrate:

Kohlehydrate	Gefunden	Berechnet
Xylose	195,4	193,4
Lävulose......	213,4	232

Für Melizitose, Raffinose u. hydratisierte Laktose ergeben sich indessen Unterschiede, welche aber verschwinden, wenn man dem O des Hydratationswassers einen vierten Wert erteilt, indem man das Volum des Hydratationswassers dem des Eises gleich setzt. Dann ergeben sich:

	Gefunden	Berechnet	
Melezitose ...	308,5	308,2	(W. abgezogen)
Raffinose....	307,4	308,2	(W. abgezogen)
Laktose	215,6	216,0	(W. abgezogen).

(C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1523—25. [28/6.*].) Hesse.

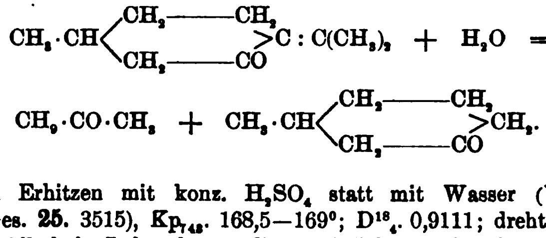
W. W. Markownikoff, *Überführung der cyklischen Amine in Kohlenwasserstoffe.* Berthelot hat nachgewiesen, daſs sich aliphatische Amine durch HJ in KW-stoffe überführen lassen; Vf. erhielt gemeinsam mit Cziczkin durch Erhitzen von *β-Methylamidocyklopentan* mit HJ auf 250° *Methylpentamethylen*; auch *Amidocyklohexan* giebt unter denselben Bedingungen Methylpentamethylen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29.** 281—82. 3/4.* Sitzungsprotokoll. Petersburg.) Pinkus.

J. Horbaczewski, *Über krystallisiertes Xanthin und Guanin.* I. *Xanthin.* Zur Darst. von krystallisiertem Xanthin wird reines, amorphes in wenig Natronlauge gel.,

die filtrierte Lsg. mit W. von 60° so weit verd., dafs auf 1 g Xanthin ca. 2 l Lsg. kommen. Nach Übersäuern mit Essigs. krystallisiert allmählich beim Erkalten das Xanthin in Drusen, die aus mkr. glänzenden, dünnen, rhombischen Platten bestehen, aus. Bei rascher Abkühlung oder nicht ganz reinem Xanthin bilden sich den Leucinkugeln ähnliche Aggregate. Das krystallisierte Xanthin enthält 1 Mol. Krystallwasser, das erst bei 125—130° und nicht über Schwefels. entweicht. — II. Guanin. Krystallisiertes Guanin wird erhalten, wenn zu der warmen Auflösung von 1 g Guanin in 2 l stark verd. Natronlauge ca. $^1/_3$ Vol. A. gegeben und die Fl. mit Essigs. übersättigt wird. Das Guanin krystallisiert in Kreatinin-Chlorzink ähnlichen Drusen ohne Krystallwasser. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 226—30. 3/7. [8/4.].) Siegfried.

Louis Henry, *Über einige Trimethylenverbindungen.* (Forts. von Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **32**. 253). 1. *Trimethylenmonojodhydrin*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2J$, wird aus dem Chlorhydrin durch Jodkalium in Methylalkohollsg. gewonnen. Dickliche Fl. von schwachem Rettiggeruch und stechendem Geschmack, färbt sich am Licht; D^{18}. 2,349, Kp_{38}. 115°, Kp_{748}. 225°, wl. in W., ll. in A. und Ä. Die Verb., deren Beständigkeit beim Kochen gegenüber denjenigen Substanzen, die J und OH an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, bemerkenswert ist, soll zu synthetischen Verss. benutzt werden. — 2. *Acetat* des *Trimethylenmonojodhydrins*, $CH_2J\cdot CH_2\cdot CH_2O\cdot COCH_3$. B. aus dem Acetat des Chlorhydrins und Jodnatrium wie oben. Dickliche Fl. von angenehmem Geruch u. scharfem Geschmack; D^{18}. 2,112, Kp_{38-40}. 112—115°, Kp_{757}. 207—210°. Das Jod reagiert leicht in diesen Verbb. — 3. *Nitro-3-propanol-1*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$, und 4. *Acetat* des *Nitro-3-propanols-1*, $NO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$, s. die Abhandlung über Nitroalkohol. (Bull, Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 407—12.) Rassow.

N. D. Zelinsky, *Über Isomerisation des Hexa- und des Methylhexamethylens.* 1895 teilte Vf. die Beobachtung mit, dafs Hexamethylenjodid beim Erhitzen mit HJ (1,96) auf 220° aufser zu Hexamethylen teilweise zu einem Isomeren des letzteren reduziert wird. Weitere Verss. zeigten, dafs bei gesteigerter Reaktionstemperatur gröfsere Ausbeuten an diesem Isomerisationsprod., welches *Methylpentamethylen* zu sein scheint, erhalten werden. Seine Eigenschaften stimmen mit den von Kižner (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 375; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 126) angegebenen überein; D^{21}_4. 0,7501; Kp_{752}. 71,5—72,5°; Brechungskoeffizient 1,4105, während es sich durch die Energie, mit der es gegen HNO_3 reagiert, von dem Hexamethylen unterscheidet. — Analog dem Hexamethylen verhält sich gegen HJ auch dessen *Methylderivat*. Letzteres wurde mittelbar aus *Pulegon* durch das Keton:



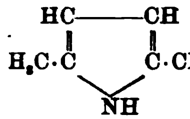
(erhalten durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 statt mit Wasser (Wallach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3515), Kp_{748}. 168,5—169°; D^{18}_4. 0,9111; dreht in 5 cm langem Rohr +5° 41′], Alkohol, Jodür dargestellt. Bei Erhitzen des Jodürs mit HJ (1,96) auf 280—290° erhält man das *Dimethylpentamethylen*, D^{19}_4. 0,7564; Kp. 93—96°; Lichtbrechung 1,4176; mit Br bildet dasselbe die für das Methylhexamethylen charakteristische Verb. nicht. Reines *Methylhexamethylen* stellte Vf. aus dem durch Behandeln des *β-Methylhexamethylenalkohols* mit bei 0° gesättigter HBr-Lösung erhaltenem *Bromür*, $C_6H_{10}(CH_3)Br$ (Kp_8. 61,5—62°), dar durch Reduktion mit Zn und

HCl in der Kälte, u. aus dem Hexamethylenjodid durch Behandeln mit $AlBr_3$ nach GUSTAVSON:

$$AlBr_3 \cdot 3C_6H_{10}(CH_2)J = AlBr_3 \cdot 3(C_6H_9 \cdot CH_3) + 3HJ;$$
$$3C_6H_{10}(CH_2)J + 3HJ = 3C_6H_{11}(CH_3) + 3J_2.$$

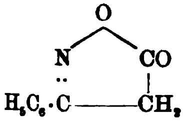
Methylhexamethylen, C_7H_{14}, $D^{19}{}_4$. 0,7693; Kp. 101°; Brechung 1,4243. *1,3-Dimethylhexamethylen*, C_8H_{16}, $D^{20}{}_4$. 0,7687; Kp. 119,5°; Brechung 1,4234. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 274—80. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.) PINKUS.

C. U. Zanetti u. **A. Cimatti**, *Über die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das α-α'-Dimethylpyrrol.* Reduziert man das *α-α'-Dimethylpyrrol* (siehe nebenstehende Formel) (dargestellt nach KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1565) nach dem Verf. von CIAMICIAN u. DENNSTEDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1536), so erhält man ein Gemisch von Substanzen, aus welchem bisher nur eine *Base* $C_{12}H_{17}N$ (farblose Nadeln aus PAe., F. 74—75°; rötet sich leicht) von noch unbekannter Konstitution isoliert werden konnte. — Chlorhydrat. Kleine Nadeln aus Methylalkohol + Ä.; F. 242—244°; sll. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus 75%ig. Methylalkohol; F. ca. 200°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln aus HCl-haltigem W.; F. 241—242°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1588—90. 12/7. [27/6.] Bologna.) STELZNER.

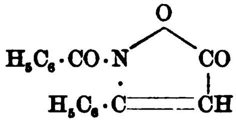


Paul Rabe, *Beitrag zur Kenntnis der Isoxazolone.* Das Phenylisoxazolon (I.) vom F. 152° reagiert mit Benzoylchlorid, je nach den Bedingungen des Vers., unter B. von zwei verschiedenen Benzoylprodd. — *α-Benzoylphenylisoxazolon* entsteht vorwiegend beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A.; F. 161°; unl. in W.; wl. in A.; l. in Ä., Bzl. — Das leichter l. und niedriger schmelzende *β-Benzoylphenylisoxazolon* bildet sich dagegen, neben nur wenig *α*-Verb., beim Zusatz von Benzoylchlorid und Pyridin zur Lsg. des Phenylisoxazolons in Bzl. Prismatische Nadeln aus A.; F. 115°; unl. in W., sonst zll. — Mit den Eigenschaften der beiden Verbb. steht es am besten im Einklang, wenn man der *α*-Verb. die Konstitution II., die sich von der Iminformel des Phenylisoxazolons herleitet, u. der *β*-Verb. die Konstitution III., die mit der Enolformel des Phenylisoxazolons zu-

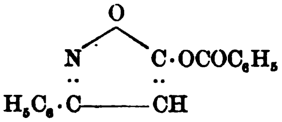
I.



II.



III.



sammenhängt, zuerteilt.—Vf. beabsichtigt, die Tautomerieverhältnisse in der Isoxazolonreihen, die den von KNORR in der Pyrazolonreihe beobachteten Erscheinungen verwandt sein dürften, eingehend zu studieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1614—17. 12/7. [28/6.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

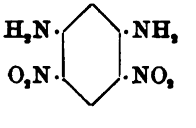
N. N. Kižner, *Über die Struktur des Hexahydrobenzols.* Schon 1894 kam Vf. zu der Vorstellung, dafs die aus Bzl. mit HJ erhältliche Verb. *Methylpentamethylen* sei. Die vollkommenere Unters. hat diese Ansicht bestätigt. Das vom Vf. dargestellte Präparat ist frei von Hexan. Seine Eigenschaften: $D^0{}_0$. 0,7648; $D^{20}{}_4$. 0,7488; Kp. 71—73°; Brechungskoeffizient M_D. 1,4101 bei 20°; Molekularrefraktion M_D. beob.: 27,80, ber. für C_6H_{12} = 27,66 — stimmen zum gröfsten Teil mit dem von PALGUNOFF aus $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CHOH$ erhaltenen KW-stoff überein (Journ.

d. russ. chem. Ges. **28**. II. 125): D^0_0. 0,768 29; Kp. 71,5—72°; ebenso mit dem von Cziczkin (aus dem obigem A. entsprechenden Amin) erhaltenen. Beim Behandeln mit roter rauchender HNO_3 (2 Vol. KW-stoff auf 5 Vol. HNO_3) in der Kälte und im zugeschmolzenen Rohr wird neben *Essigsäure* eine *Säure* $C_5H_8O_4$ erhalten. Bei Nitrieren nach M. N. Konowaloff mit HNO_3, D. 1,075 bei 15°, wurde ein Nitrokörper erhalten, Kp. 180—183°, der mit dem von Markownikoff, Konowaloff u. Miller als $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ |\\ CH_2—CH_2\end{matrix}>CNO_2\cdot CH_3$ beschriebenen übereinzustimmen scheint (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1236; C. **95**. II. 82). (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **29**. 210—12. 6/3.*) Pinkus.

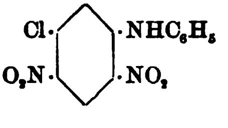
Walther Löb, *Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol*. Eine anscheinend den von A. W. v. Hofmann und Geyger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 915; C. **72**. 805) durch Einw. von Na auf Chlor- und Bromnitrobenzol dargestellten Substanzen analoge Verb. entsteht in heftiger Rk., wenn man Nitrobenzol zu in sd. Toluol fein verteiltem Na zutropfen läſst. Es bildet sich ein schwarzbrauner, durch Feuchtigkeit leicht zers. Körper, der im W. anscheinend unter B. von NaOH und Phenylhydroxylamin zerlegt wird und demzufolge vielleicht das Natriumsalz eines Phenylhydroxylaminanhydrides, $H_5C_6\cdot N(Na)\cdot O\cdot N(Na)\cdot C_6H_5$, sein dürfte. Näheres soll noch mitgeteilt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1572—74. 12/7. [19/6.] Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch. Aachen.) Stelzner.

R. Nietzki und **A. Schedler**, *Synthese von symmetrischem Tetramidobenzol mittels Dinitrodichlorbenzol*. Während in dem vom p-Dichlorbenzol derivierenden Dinitro-2,6-dichlor-1,4-benzol nach Verss. von Rüttgers nur ein Chloratom leicht beweglich ist, sind in dem von m-Dichlorbenzol sich ableitenden *Dinitro-4,6-dichlor-1,3-benzol* beide Chloratome — das zweite allerdings etwas schwerer, als das erste — durch NH_3, $NH\cdot C_6H_5$ etc. ersetzbar. — Zur Darst. des letzteren Dinitrodichlorbenzols, $C_6H_2(NO_2)_2{}^{4,6}\cdot Cl_2{}^{1,3}$, tropft man — anfangs unter Kühlung — 1 Tl. aus m-Chloranilin nach Sandmeyer erhaltenen m-Dichlorbenzols, $C_6H_4Cl_2{}^{1,3}$, in ca. 12 Tln. eines Gemisches von 1 Tl. Salpeters. (D. 1,48) und 2 Tln. gewöhnlicher Schwefels. ein und erwärmt schlieſslich unter Rühren auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von W. scheidet sich das Reaktionsprod. als bald erstarrendes Öl ab, das, aus A. umkrystallisiert, hellgelbe, flache Nadeln vom F. 103° bildet (vgl. Körner, Jahresber. **1875**. 323). Erwärmt man die alkoh. Lsg. des Dinitro-4,6-dichlor-1,3-benzols mit alkoh. NH_3 auf dem Wasserbad, so scheiden sich orangegelbe Nadeln von *Amidochlordinitrobenzol*, $C_6H_2Cl(NH_2)\cdot(NO_2)_2$, F. 174°, aus, welches mit $SnCl_2$ zu *Triamidochlorbenzol*, $C_6H_2Cl\cdot(NH_2)_3$, reduzierbar ist; erhitzt man dagegen mit alkoh. NH_3 3 Stdn. auf 150°, so werden beide Cl-Atome gegen NH_3 ausgetauscht, u. es entsteht

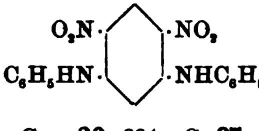
I.



II.



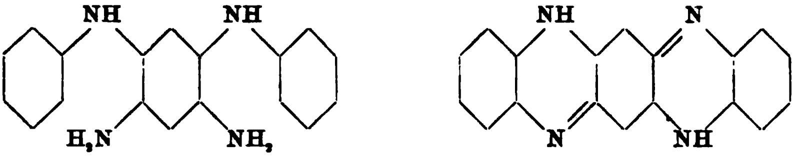
III.



das von Nietzki und Hagenbach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 334; C. **87**. 515) durch Nitrieren von Diacetyl-m-phenylendiamin bereits gewonnene *Diamido-1,5-dinitro-2,4-benzol (Dinitro-4,6-m-phenylendiamindiamin)* (I.), welches bei der Red. mit $SnCl_2$ das symmetrische *Tetramidobenzol*, $C_6H_2(NH_2)_4{}^{1,2,4,5}$, ergiebt. — Analog dem NH_3 wirkt Anilin; beim Erwärmen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad entsteht ein *Chlordinitrodiphenylamin* der Formel II. (orangerote Nadeln; F. 120°), beim Kochen mit Anilin *Dianilidodinitrobenzol* (III.) (rote Prismen aus A.; F. 186°). — Letztere Sub-

stanz liefert, mit $SnCl_2$ u. HCl reduziert, ein *Diphenyltetramidobenzol*, $C_6H_2(NH_2)_2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)_2$ (IV.) (farblose Nadeln aus Bzl.; F. 207°). — Diese Base sollte sich, falls dem einfachsten Fluorindin die von O. Fischer und Hepp angenommene Formel V. wirklich zukommt, zu letzterem leicht oxydieren lassen. Die diesbezüg-

IV. V.



lichen Verss. der Vff. ergaben jedoch kein Resultat. — Beim Erhitzen des Chlorhydrats für sich entsteht ein violetter Farbstoff, der indessen kein Fluorindin, sondern ein Indulin zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1666—69. 12/7. [26/6.] Nietzki's organ. Lab. an d. Univ. Basel.) Stelzner.

J. T. Hewitt u. **F. G. Pope**, *Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Azophenolen.* Wie Hewitt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 799; C. **95**. I. 1115) gezeigt hat, vermögen gewisse o-Chlor-, m-Chlor- und m-Br-Derivate des Benzolazophenols, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, sich mit einem halben Mol. W. zu verbinden; analoge Additionsprodd. mit HCl sind schon mehrfach beobachtet, doch erst von Jacobson u. dessen Schülern in reiner Form erhalten worden. (Die Resultate der letzteren, die bisher nur in Dissertationen publiziert worden sind, waren den Vff. nicht bekannt.) Diese Chlorhydrate verhalten sich bei der Einw. von W., bezw. Na-Acetatlsg. verschieden: einige geben die wasserhaltigen Modifikationen der Azophenole, andere nicht. Die Acetyl-, Benzoyl- u. Benzolsulfonylderivate der oben erwähnten Azophenole scheinen HCl nicht merklich aufzunehmen. Die alkylierten Azophenole verhalten sich verschieden: meist wird die aufgenommene Salzs. so leicht wieder abgegeben, daſs eine Analyse der betreffenden Chlorhydrate nicht möglich war, dagegen lieſsen sich beständigere Pt- und Au-Salze gewinnen. — *Benzolazophenolchlorhydrat*, $(C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot HCl$ (vgl. W. Fischer, Dissert. Heidelberg 1892), läſst sich leicht beim Zusammenreiben des Azophenols mit konz. HCl oder durch Zusatz überschüssiger Salzs. zu dessen Eg.-Lsg. darstellen. Karminrote Nadeln, die gegen 160° erweichen und bei 169° unter Zers. schm. — *o-Chlorbenzolazophenolchlorhydrat*, $(C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH)HCl$, dunkelrote Prismen, F. ca. 135°, giebt die wasserhaltige Modifikation des Azophenols. — *m-Chlorbenzolazophenolchlorhydrat*, $C_{12}H_9N_2OCl \cdot HCl$, dunkelrote Nadeln, F. ca. 162—164° unter Zers., giebt auf Zusatz von k. Wasser das violette, wasserhaltige, beim Erwärmen mit W. auf 70° das gelbe, wasserfreie m-Chlorbenzolazophenol. — *p-Chlorbenzolazophenolchlorhydrat*, $C_{12}H_9N_2OCl \cdot HCl$, vermilionrote Prismen. — *o-Toluolazophenolchlorhydrat*, $[(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot (OH)] \cdot HCl$. Nach Düsterbehn (Dissert. Heidelberg 1893) ein dunkelponceaufarbener Nd.; Vff. fanden, daſs derselbe aus mikroskopischen Prismen oder Nadeln besteht, die gegen 120° erweichen und bei 141° unter Zers. schm.; bei Einw. von W. entsteht zunächst eine hellgelbe, $^1/_2$ Mol. W. haltige Substanz vom F. 76°, welche auch schon Jacobson beobachtet hat, und die sehr leicht in die wasserfreie Modifikation vom F. 102° übergeht. — Das *Chlorhydrat der m-Verbindung* ist nach Düsterbehn (l. c.) ein amorpher, karminroter Nd. — *p-Toluolazophenolchlorhydrat*, $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl$, leuchtend karminrotes Pulver, dessen F. Klein (Dissert. Heidelberg 1892) bei 172° beobachtete, während Vff. fanden, daſs die Substanz bei 163° erweicht, bei 169° schm. und sich bei 173° zers. — *Benzolazo-o-kresolchlorhydrat*, karminroter Nd. (Marsden, Dissert. Heidelberg 1892). — *p-Toluol-azo-o-kresolchlorhydrat*, feuerrot (Schwarz, Dissert. Heidelberg 1893. — *p-Toluol-azo-p-kresolchlorhydrat* giebt nach Piepenbrink (Dissert.

Heidelberg 1895) schon bei 15 Min. langem Liegen an der Luft die Salzs. fast völlig ab. — Die Beobachtungen der Vff. über das *Chlorhydrat des Benzol-azo-phenetols*, $(C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot HCl$, sowie über dessen Pt- und Au-Salz stimmen mit den Angaben von Wasser Fischer (l. c.) völlig überein. — *m-Chlorbenzolazophenetol*, $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, bildet sich beim vierstündigen gelinden Sieden von m-Chlorbenzolazophenol, Na-Äthylat und C_2H_5Br in alkoh. Lsg. Gelbe, flache Nadeln aus A., F. 51°, ll., auch in w. konz. HCl. — Chloroplatinat, hellrot, F. 182° unter Zers. — Von A. Phillips dargestellt: *p-Chlorbenzol-azo-anisol*, $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, gelbe Blättchen, F. 122°, wl. in Lg., sonst ll., auch in w. HCl. — Chloroplatinat, hellrote Nadeln, F. 216° unter Zers. — *p-Chlorbenzol-azo-phenetol*, $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, hellgelbe Nadeln aus A., wl. in k. A., Lg., sonst ll., F. 118°. — Pt-Salz, dunkelrot, schm. bei 201° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1624—30. 12/7. [30/6.]. East London. Technical College.) Stelzner.

Franz Kunckell und **Friedrich Johannsen**, *Über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Äther.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid, $ClCH_2 \cdot COCl$, auf in der $1^1/_2$-fachen Menge CS_2 gelöstes Phenol, bezw. Anisol oder Phenetol in Ggw. von $AlCl_3$ tritt der Rest $-CO \cdot CH_2Cl$, je nach den angewandten Mengen von $ClCH_2 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ einmal oder zweimal ein unter B. der folgenden Verbb.: Aus Phenol: a. *Chloressigsäurephenylester*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5$ (vgl. Prevost, J. pr. Chem. **4**. 379). — b. *p-Chlormethylketon des Chloressigsäurephenylesters*, $(ClCH_2 \cdot CO)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$, Nadeln aus A., F. 104°, ll. in $CHCl_3$; wird von $KMnO_4$ zu p-Oxybenzoësäure oxydiert. — Aus Anisol: a. *p-Chlormethylanisylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, zentimeterlange Nadeln aus A., F. 102°; die Oxydation ergab Aniss., $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. — *Dichlormethylanisylketon (Dichloracetylanisol)*, $CH_3O \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_2Cl)$, Nadeln aus A., F. 106°. — *Chlormethyl-p-bromanisylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2Cl$, Nadeln, F. 94°. — Aus Phenetol: *Dichlormethylphenetyldiketon (Dichloracetylphenetol)*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_2Cl)_2$, Blättchen aus A., F. 108°, l. in A., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1714—16. 12/7. [1/7.] Chem. Institut der Univ. Rostock.) Stelzner.

L. Gattermann und **J. A. Koch**, *Eine Synthese aromatischer Aldehyde.* Die direkte Synthese aromatischer Aldehyde aus KW-stoffen, Phenoläthern etc. gelingt, wenn man CO + HCl-Gas in Ggw. von $AlCl_3$ und Cu_2Cl_2 einw. läfst. Letzteres ermöglicht, infolge seiner bekannten Fähigkeit, sich mit CO zu verbinden, im wesentlichen die Rk. — *p-Tolylaldehyd*, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_4(CHO)^4$, *aus Toluol.* In eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein gepulvertem, frisch dargestelltem $AlCl_3$ und 4 g reinem Cu_2Cl_2 leitet man bei 20—25° mittels eines Gabelrohres gleichzeitig CO und HCl ein. Der Gasstrom wird so bemessen, dafs der HCl-Strom etwa halb so intensiv ist, wie der CO-Strom; das entweichende Gas wird aufgefangen u. nochmals durch die Reaktionsmasse geschickt. Der Prozefs nimmt etwa 6 Stdn. in Anspruch; während der ganzen Zeit ist für gutes Durchrühren der M. zu sorgen. Das erhaltene, zähfl., dunkle Prod. giefst man auf Eis, treibt den Aldehyd und unverändertes Toluol mit Dampf ab, entzieht dem Destillat durch anhaltendes Schütteln mit Na-Bisulfit den Aldehyd, macht die wss. Lsg. der Bisulfitverb. mit Na_2CO_3 alkal. u. treibt alsdann den reinen p-Tolylaldehyd mit Wasserdampf über. Ausbeute: 20—22 g. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1622—24. 12/7. [1/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

G. J. Daïn, *Einwirkung einer Mischung von Zink und Bromisobuttersäure auf Furfurol* verläuft unter B. des *α-Dimethyl-β-furyläthylenmilchsäureesters*, feine gelbe Blättchen, Kp. 293—296°. Die *freie Säure* verharzt sehr leicht; das Na- und Ca-Salz derselben ist beständiger. Pinkus.

G. J. Daïn, *Eine neue Methode zur Darstellung der α-Methylzimmtsäure.* *α-Methyl-β-phenyläthylenmilchsäure* wird im geschlossenen Rohr 12—20 Stunden mit

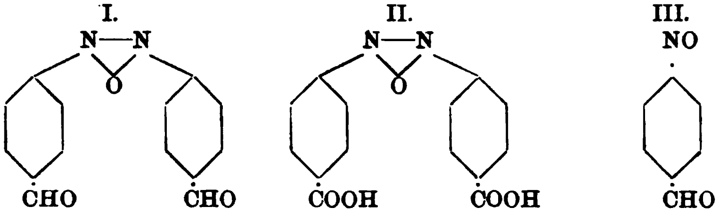
Acetylchlorid oder -anhydrid auf 100° erhitzt; die so erhaltene S. hat F. 81°, beim Umkrystallisieren aus Lg. oder einer Mischung von Lg. mit $CHCl_3$ schm. sie bei 74°. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 213. 6/3.*) PINKUS.

G. J. Daïn, *Die Oxydation der Phenyloxypivalinsäure* mit $^1/_2$% $KMnO_4$ in alkal. Lsg. führt zu Benzaldehyd, Benzoës. und Oxyisobutters. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 213—14.) PINKUS.

G. J. Daïn, *Die Einwirkung einer Mischung von Zink und Bromisovalerianester auf Benzaldehyd.* Dieselbe führt zur B. in erster Linie einer komplexen zinkorganischen Verb., die, durch W. zers., den Aethylester der *α-Isopropyl-β-phenyläthylenmilchsäure* ergiebt. Die aus letzterem durch Verseifung erhaltene S. bildet Nadeln, F. 107—108°, in k. W. wl. (4,83 S. in 100 W.), l. in h. W. Ihr *Ag-Salz* ist wl. in k. W., ll. in h. W. Bei Dest. oder beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 zerfällt die Oxys. in s. *Isopropylphenyläthylen*, Kp. 201—202°. PINKUS.

G. J. Daïn, *Die Einwirkung einer Mischung von Zink und Brompropionssäureester auf Benzaldehyd.* Wie oben so resultiert auch hier eine zinkorganische Verb. und aus dieser der *α-Methyl-β-phengläthylenmilchsäureester*. Die *Säure*, F. 95°, l. in 25 Tl. k. W., ll. in h. W. Bei Dest., auch unter dem Einfluſs von SS. zerfällt sie in H_2O, CO_2 und *Allylbenzol*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 213. Petersburg. 6/3.*.) PINKUS.

Alfred Kirpal, *Beitrag zur Reduktion aromatischer Nitrokörper.* Bei der *Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd* mit Zn-Staub und W. entsteht eine grünliche Lsg., aus welcher sich beim Durchleiten von Luft *p-Azoxybenzaldehyd* (I.) (Hellgelbe Nädelchen aus Bzl., F. 194°) abscheidet, dessen Hydrazon (rotgelbe Nädelchen aus Aceton), $ON_2\cdot(C_6H_4\cdot CH:N_2HC_6H_5)_2$, bei 230° unter Zers. schmilzt. Die Oxydation des Aldehyds mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefels. ergab *p-Azoxybenzoësäure* (II.) (grauweiſser, fast unl. Nd.; zers. gegen 240°), und beim Zutropfen von $FeCl_3$-Lsg. zu der



ursprünglichen Reduktionsfl. entstand *p-Nitrosobenzaldehyd* (III.), der noch während der Rk. mit Wasserdampf übergetrieben wurde und die von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3037; C. **97**. I. 287) angegebenen Eigenschaften besaſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1597—1600. 12/7. [Juni.] Zürich. Analyt.-chem. Labor. des Polytechnikums Prag.) STELZNER.

Franz Kunckell, *Über einige halogenisierte Ketone.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 577; C. **97**. I. 761.) *Chlormethyl-o-xylolketon*, $(CH_3)_2^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot COCH_2Cl$, Nadeln, F. 73—74°, ll. in A., Ä. — *Chlormethylpseudocumylketon*, $(CH_3)_3\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$, Blättchen, F. 76°, ll. in A., Ä. — *Chlormethylpentamethylphenylketon*, $(CH_3)_5C_6\cdot CO\cdot CH_2Cl$, Nadeln, F. 110°, ll. in A., Ä. — Die l. c. beschriebene, durch Bromieren von p-Tolylmethylketon erhaltene Verb. C_9H_9OBr besitzt die Konstitution $(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$, da sie auch aus Toluol und Bromacetylbromid, $CH_2Br\cdot COBr$, entsteht; sie ist demzufolge *Brommethyl-p-tolylketon* (lange Blätter, F. 49—51°). — *Brommethylpseudocumylketon*, $(CH_3)_3\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Br$, säulenförmige Krystalle aus

A., F. 56°, ll. in A., Ä. — *Brommethylpentaäthylphenylketon*, $(C_2H_5)_5 \cdot C_6 \cdot CO \cdot CH_2Br$, Nadeln, F. 86°, ll. in A., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1713—14. 12/7. [1/7.]. Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

J. Plöchl und **B. Mayer**, *Über Phenylglycerinsäure.* Vff. haben die *Phenylglycerinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)COOH$, bezüglich der bei derselben zu erwartenden stereomeren Modifikationen untersucht und gefunden, dafs die zwei von der Theorie geforderten inaktiven Formen bereits bekannt sind, und zwar die eine in der von ANSCHÜTZ u. KINNICUTT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 537; C. **79**. 390), die andere in der von FITTIG und RUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 919; C. **88**. 573; RUER, Inaug.-Dissert. Strafsburg 1889), bezw. von LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1286) beschriebenen S. Ferner ist ihnen die Spaltung der einen S. in ihre optischen Komponenten gelungen, während bei der anderen ihre diesbezüglichen Verss. noch nicht zum Ziel geführt haben.

I. Unters. der Phenylglycerins. von ANSCHÜTZ-KINNICUTT. Die Darst. der S. aus Dibromdihydrozimmtsäureester geschah im wesentlichen nach den l. c. gegebenen Vorschriften; als Nebenprod. wurde Phenylpropiols., $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOH$, erhalten. Die S. bildet lange, zu Büscheln vereinigte, schneeweifse, monokline Nadeln aus Ä., deren F. bei 120—121° liegt (A. u. K. 117°), l. in 15 Tln. absol. Ä. von 20°. — *Salze:* Ca-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Ca + 3H_2O$, Nadeln. — Zn-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Zn + 4H_2O$, weifse Krystalle. — Cu-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Cu + 2H_2O$, blaugrüne Krystalle. — *Phenylhydrazid*, $C_{15}H_{16}N_2O_3$, gelbliche Tafeln aus A., F. 177°; zeigt mit konz. Schwefels. u. $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung. — *Phenylbrommilchsäure* aus der Phenylglycerins. vom F. 120—121°. Beim dreitägigen Stehen der S. mit der sechsfachen Menge rauchender HBr-S. scheidet sich die Phenylbrommilchs., $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot COOH$, ab, die man aus $CHCl_3$ umkrystallisiert, F. 156—157°; ll. in A., Ä., w. $CHCl_3$; wl. in Bzl.; wird von h. W. oder schneller von Alkali unter Abspaltung von *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, zers. — *Monoacetylphenylglycerinsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, bildet sich bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die S. vom F. 120—121° innerhalb einiger Tage bei ca. 40°. Krystalle aus W., F. 158°. — Die *Spaltung der Phenylglycerinsäure vom F. 120—121°* gelang sowohl mittels der Strychninsalze wie durch Verwendung von Pilzen (im besonderen von Penicillium glaucum). — Die d- u. l-Modifikation der S., erhalten aus den entsprechenden Strychninsalzen (Prismen aus W., F. 144, bezw. 140°), krystallisieren beide aus W. in Tafeln vom F. 166—167°, die in W. viel weniger l. sind, als die racemische Verb.; $[\alpha]_D$ wurde zu +31,08°, bezw. —30,23° beobachtet; die Wiedervereinigung der Spaltss. zu der racemischen S. war weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen auf 115° erreichbar. — *Salze der aktiven Phenylglycerinsäuren.* Zinksalze: a. Der *d*-S., $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Zn + 6H_2O$, seidenglänzende Blätter. — b. Der *b*-S., $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Zn + 2H_2O$, krystallinische Krusten. — Die Ca-Salze krystallisieren aus W. in prachtvollen Blättern; die Cu-Salze sind in hellblauen Tafeln erhältlich.

II. Phenylglycerinsäure von FITTIG-RUER, bezw. LIPP. Bei der Darst. nach LIPP (l. c.) bildet sich hauptsächlich die ANSCHÜTZ-KINNICUTT'sche S., was LIPP entgangen ist (vgl. LESCHHORN, Inaug.-Dissert. Würzburg 1884). Diese zweite inaktive Modifikation der Phenylglycerins. krystallisiert aus W. in monoklinen, durchsichtigen Tafeln, aus Ä. in glänzenden Blättchen, F. 141—142° unter Zers., l. in 75 Teilen abs. Ä. — Phenylhydrazid, $C_{15}H_{16}N_2O_3$, gelbliche Prismen aus verd. A., F. 215°. — *Salze der Phenylglycerinsäure vom F. 141°.* Zn-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Zn + 4H_2O$, glänzende Tafeln, 3 Mol. H_2O werden bei 100°, das vierte erst bei 110° abgegeben. — Cd-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Cd + 4H_2O$. Tafeln. — Cu-Salz, $(C_9H_9O_4)_2 \cdot Cu + H_2O$, grünblaue Krystallkrusten. — *Monoacetylverbindung*, $C_{11}H_{12}O_5$, bildet sich viel langsamer, als die analoge Verb. der S. vom F. 120—121°. Glänzende Schuppen aus

W., F. 93,5°, ll. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$, unl. in PAe. — *Dibenzoylester*. Man tropft zur Lsg. des Esters der S. in der vierfachen Menge abs. Ä. das Doppelte der berechneten Menge von Benzoylchlorid unter Eiskühlung zu, wobei die Lsg. stets alkalisch erhalten wird. Seideglänzende Nadeln aus A., F. 85°, ll. Giebt beim Verseifen mit alkoh. KOH wieder die Phenylglycerins. vom F. 141°. — Die dieser S. entsprechende *Phenylbrommilchsäure*, $C_9H_9O_3Br$, krystallisiert aus h. $CHCl_3$ u. schm. bei 164—165° unter Zers. — Die Spaltung der Phenylglycerins. vom F. 141° ist, wie eingangs erwähnt wurde, noch nicht gelungen; die Strychninsalze wurden nur als zähe, schmierige Massen erhalten und Penicillium glaucum, sowie andere Pilze gediehen in der wss. Lsg. der S. nur schlecht.

Dagegen wurde die Überführung der beiden Säuren ineinander wie folgt durchgeführt: Erhitzt man den Ester der Phenylglycerins. vom F. 141° mit Benzoylchlorid auf 150° und verseift das erhaltene Prod. — welches schon der Dibenzoylester der S. vom F. 120—121° ist — mit alkoh. Kalilauge, so erhält man glatt die S. vom F. 120—121°; erwärmt man mit starker wss. Natronlauge, so gewinnt man (der Hauptsache nach) die Phenylglycerins. vom F. 141° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1600—14. 12/7. [23/6.]. Chem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule München.)

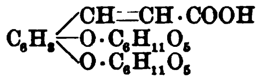
Stelzner.

Hermann Kunz-Krause, *Über die sogen. Kaffeegerbsäure (Glykosylkaffeesäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzkatechin und Brenzkatechin.* In Ergänzung seiner früher (Arch. der Pharm. **231**. 613; C. **93**. II. 951) gemachten Angaben teilt Vf. mit, dafs getrocknete *Kaffeesäure* (*3,4-Dioxyzimmtsäure*, $C_6H_3(OH)_2^{3,4}\cdot(CH:CH\cdot COOH)^1$ im H-Strom auf 200° erhitzt, quantitativ in *Vinylbrenzkatechin* (*3,4-Dioxystyrol*, $C_6H_3(OH)_2^{3,4}\cdot(CH:CH_2)^1$ übergeht (vgl. Arch. der Pharm. **231**. 633). Von dem l. c. erwähnten roten Nd., der aus der Lsg. des Dioxystyrols in konz. Schwefels. durch vorsichtigen Zusatz von W. ausgefällt wird, giebt Vf. jetzt noch an, dafs er l. in A., unl. in $CHCl_3$ u. Ä. ist u. durch NH_3 erst violett, dann gelb gefärbt wird. Versucht man, das Vinylbrenzkatechin, welches wiederum nur als hellbraunes, amorphes Pulver erhalten werden konnte, im Vakuum zu destillieren, so bläht es sich stark auf, wird schaumig wie Tannin und bei 138—143° (12 mm Druck) geht ein goldgelbes, dickes Öl über, aus welchem sich beim Erkalten *Brenzkatechin*, $C_6H_4(OH)_2^{1,2}$, in Krystallen abscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1617—22. 12/7. [Juni] Univ.-Lab. Lausanne.)

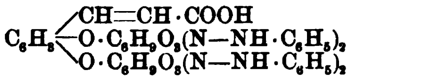
Stelzner.

P. Cazeneuve und **Haddon**, *Über die Kaffeegerbsäure.* Neue Unterss. über diese S. haben ergeben, dafs die derselben zugeschriebene Formel $C_{15}H_{18}O_8$ falsch ist. Durch die Spaltung der S. entsteht eine neuer Zucker. Die Kaffeegerbs. giebt ein kryst. Osazon, gelbe Nadeln, F. 180°, swl. in A. Aus den Analysen dieser Verb. ergiebt sich für die Kaffeegerbsäure die Formel I., während dem Osazon die Formel II. zukommt. Das Osazon ist in den meisten Lösungsmitteln unl. — Der bei der Spaltung der Kaffeegerbs. entstehende Zucker hat die Zus. $C_6H_{12}O_6$, derselbe soll in einer späteren Mitteilung beschrieben werden. — Die Kaffeegerbs. kann also

I.



II.



als ein Diäther der Kaffeesäure betrachtet werden. In wss. Lsg. mit Pb-Acetat behandelt, giebt die S. erst einen weifsen, dann einen gelben Nd. Der gelbe Nd. entspricht der Formel $(C_{21}H_{27}O_{14})_2Pb\cdot 2PbO$. Der weifse Nd. ist zweifellos das Monobleisalz. (C. r. l'Acad. des sciences **124**. 1458—60. [21/6.*].)

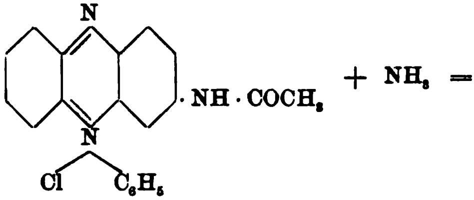
Hesse.

D. Tombeck, *Über die Verbb. von Metallsalzen mit den Homologen des Anilins und deren Isomeren.* Seine frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 961; C. **97**. I. 1164) fortsetzend, teilt Vf. die Darst. der folgenden Metallverbb. mit: *Toluidinzinkchlorid*, $(C_7H_9N)_2ZnCl_2$, aus alkoh. Lsgg. erhalten, feine Nadeln. — *Toluidinzinkbromid und -jodid*, $(C_7H_9N)_2ZnBr_2$ u. $(C_7H_9N)_2ZnJ_2$, weiße, an der Luft sich färbende Krystalle geben bei höherer Temperatur Toluidin ab. — *Toluidinkadmiumchlorid, -bromid und -jodid*, $(C_7H_9N)_2CdCl_2$, $(C_7H_9N)_2CdBr_2$ und $(C_7H_9N)_2CdJ_2$; von diesen drei Verbb. ist das Jodid schwer l., u. braucht man zur Darst. dieser Prod. alkoholische Lsg. nicht zu verwenden. Mit Kupferchlorid, -bromid u. -jodid u. Toluidin wurden leicht veränderliche Verbb. erhalten. — *Xylidinzinkchlorid*, $(C_8H_{11}N)_2ZnCl_2$, krystallinische, ziemlich beständige Verb. — *Pikolinzinkchlorid und -kadmiumjodid*, $(C_6H_7N)_2ZnCl_2$ u. $(C_6H_7N)_2CdJ_2$, schöne, farblose, doppelbrechende Krystalle, letztere ist swl. in W. und A. — Mit *Lutidin* und *Collidin* entstehen die Metallverbb. nicht sofort, sondern manchmal erst nach mehreren Wochen. Die erhaltenen Verbb., welche die Base bereits bei gewöhnlicher Temperatur verlieren, sind wl. in W. Auf w. W. geworfen, bewegen sie sich wie Campherstücke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1531—34. [28/6.*]. Sorbonne. Lab. v. DITTE.) HESSE.

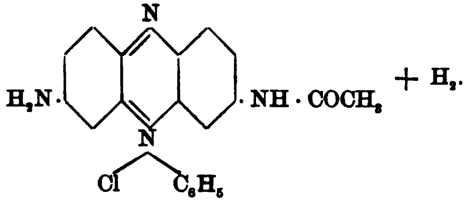
C. Wolf, *Über die Bildung der Pyrimidone. Benzamidoxim*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$, reagiert mit *Dicarboxyglutakonsäureester*, $(H_5C_2\cdot O_2C)_2\cdot CH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, nicht — wie Vf. gehofft hatte — unter B. eines siebengliedrigen Ringes, sondern ergiebt, anscheinend infolge intermediärer Reduktion zu Benzamidin, $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH_2$, *Phenylpyrimidoncarbonsäureäthylester*, $\begin{matrix} H_5C_6\cdot C{=\!=}N-CO \\ HN-CH{=}C\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$ (vergleiche RUHEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 820; C. **97**. I. 1047). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1564—65. 12/7. [16/6.].) STELZNER.

F. Kehrmann u. **W. Schaposchnikoff,** *Überführung des Phenylphenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin.* Versetzt man die alkoh. Lsg. eines Acetylaposafraninsalzes, z. B. des Chlorids (I.) mit wss. NH_3 und läßt unter Umschütteln die Fl. einige Stunden an der Luft stehen, to tritt ein Farbenumschlag von Blauviolett in Fuchsinrot sein, u. *Monoacetylphenosafranin* (II.) ist entstanden:

I.



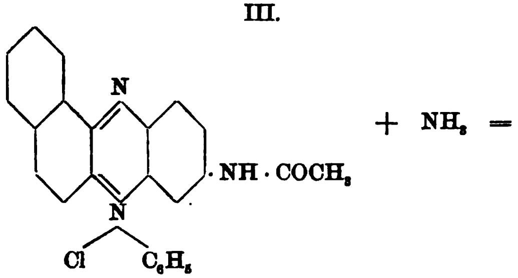
II.



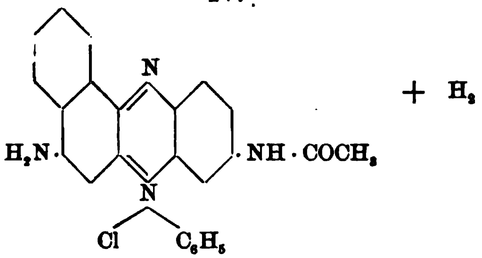
Durch Ansäuern mit HCl und kurzes Kochen läßt sich die Acetylgruppe abspalten u. Phenosafraninchlorid erhalten. — Auf dem gleichen Wege läßt sich das aus

dem salzs. Isorosindulin von NIETZKI und OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1598; C. **88**. 793) durch Essigsäureanhydrid + Na-Acetat darstellbare *Acetylisorosindulinchlorid* (III.); (orangegelbe, glänzende Blättchen; Lsg. in W. und A. orangegelb mit starker, gelber Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefels. violett) in *Acetylnaphtophenosafraninchlorid* (IV.), bez. in *Naphtophenosafraninchlorid*, $C_{22}H_{17}N_4Cl$, umwandeln:

III.



IV.



Pt-Salz des Acetylnaphtophenosafranins, $(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rotbraune Krystalle; unl. in W. — *Salze des Naphtophenosafranins*: Chlorid, $C_{22}H_{17}N_4Cl + H_2O$. Cantharidengrüne Krystallkörner aus A.; zll. in W. und A. mit blaustichig-ponceauroter Farbe u. sehr starker orangegelber Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefels. blaugrün, beim Verd. schmutzig-blau, dann rosenrot. — Pt-Doppelsalz, $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Dunkelrotes, in W. fast unl. Krystallpulver. — Nitrat. Grüne Nadeln; wl. in k., zll. in h. W. — Jodid, $HgCl_2$-Doppelsalz und Chromat sind in W. fast unl. braunrote Ndd. — Carbonat. In W. ll. rote Nädelchen. — NaOH fällt die freie Base als violettroten, in Ä. ponceaurot l. Nd.

Die erhaltenen Resultate verwertet Vf. zu Gunsten der von ihm bevorzugten Formeln und zu polemischen Betrachtungen über die letzte Publikation von O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 391; C. **97**. I. 643). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1565—72. 12/7. [16/4.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

A. Ladenburg und **W. Herz**, *Über die Benzylimide der Äpfelsäure*. GIUSTINIANI hatte (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1891**. II. 463; Gaz. chim. ital. **23**. I. 168; C. **92**. I. 435) die Existenz zweier Benzylimide der aktiven Äpfels. angegeben; dies ist indessen nicht zutreffend. Es existiert nur ein *Benzylmalimid*:

$$\begin{matrix} CH(OH)-CO \\ | \\ CH_2 ——— CO \end{matrix} \Big> N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5,$$

F. 102° (GIUSTINIANI: 105°), Drehungswinkel in alkoh. Lsg. bei 30° 0,56°. GIUSTINIANI's α-Verb. vom F. 114° stellt ein Gemenge der Benzylimide der aktiven und der inaktiven S. dar, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus W. trennen

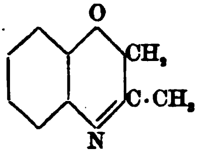
liefsen. Die Entstehung der inaktiven S. ist auf den Einflufs der zur Darst. der Imide nötigen hohen Temperatur zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1582—84. 12/7. [25/6.]. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

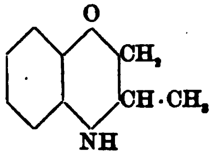
J. Moitessier, *Über einige Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Metalljodiden. Phenylhydrazinzinkjodid*, $ZnJ_2 \cdot (C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, rhomboidale Prismen oder Blättchen, F. 175—180°, l. in W. u. A., wl. in Chlf. Bei Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin zur alkoh. Lsg. der Verb. entsteht eine neue Verb.: $ZnJ_2 \cdot (C_6H_5N_2H_3)_6$, viereckige Prismen, F. 70—90°, l. in W., sll. in A., Ä. u. Chlf. — *Phenylhydrazinkadmiumjodid*, $CdJ_2(C_6H_5N_2H_3)_2$, weifse, feine Nadeln, F. >260°, swl. in k. W. u. A., l. in der Wärme, unl. in Chlf. — *Phenylhydrazinmanganjodür*, $MnJ_2 \cdot (C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, feine, prismatische Nadeln, schwärzt sich bei 220°, ohne zu schm., sll. in W. u. A., fast unl. in Ä. und Chlf. — *Phenylhydrazinnickeljodid*, $NiJ_2 \cdot (C_6H_5 \cdot N_2H_3)_6$, blaue Krystalle, zers. sich unterhalb 100°, l. in W. und A., wl. in Ä. und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1529—31. [28/6.*].) HESSE.

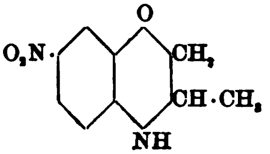
R. Stoermer und **H. Brockerhof**, *Über Nitrophenacetole und eine Synthese des 2-Methylphenmorpholins (β-Methyldihydrobenzoparoxazins)*. Die aus Chloraceton u. den Alkalisalzen von Phenolen entstehenden „Acetole" (STOERMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1253; C. **95**. II. 87) sind in β-methylierte Cumarone überführbar (vgl. das folgende Ref.) und andererseits ist das o-Nitrophenacetol in β-Methyldihydrobenzoparoxazin umzuwandeln, eine Base, welche das β-Methylderivat des von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2085; C. **89**. II. 760) entdeckten Phenmorpholins darstellt und auch mit dem kürzlich von UNGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 607; C. **97**. I. 926) dargestellten Benzoparathiazin verwandt ist. Der Übergang der nitrierten Phenacetole in Nitromethylcumarone erfolgt dagegen anscheinend nur sehr schwer; wenigstens liefsen sich bis jetzt, trotz Anwendung der verschiedensten Kondensationsmittel, die erwarteten Cumaronderivate nur in Spuren (mittels Farbenrkk.) nachweisen. *p-Nitrophenacetol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCH_3$, wird am besten erhalten, wenn man 1 Mol. staubtrocknes p-Nitrophenolkalium mit der sechsfachen theoretischen Menge Chloraceton drei Stdn. am Rückflufskühler nicht ganz bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Gelbliche Blättchen aus A.; F. 81°; ll. in Ä., $CHCl_3$; wl. in k. W., k. A.; l. in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. — Semicarbazon, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystallinisches Pulver aus verd. A.; F. 216° unter Zers.; wl. in W., A., Ä. — Bisulfitverb. Glänzend weifses Pulver; sll. in W.; wl. in A. — Phenylhydrazon: Intensiv gelbe Nadeln aus A.; F. 140°. — Oxim. Weifse Krystallmasse; F. 119°; zll. in h. W., w. A. — *o-Nitrophenacetol*, $(NO_2)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_2 \cdot CO \cdot CH_3)^2$ wird dargestellt, indem man staubtrocknes o-Nitrophenolkalium mit so viel Aceton übergiefst, dafs ein gleichmäfsiger, dünner Brei entsteht und nach Zusatz der $2^1/_2$fachen theoretischen Menge Chloraceton zunächst auf 90°, später noch $1^1/_2$ Stdn. im Ölbade auf 115—120° erwärmt. Überschüssiges Chloraceton, Aceton und o-Nitrophenol treibt man mit Wasserdampf ab, schüttelt den Rückstand mit W. mehrfach durch, behandelt ihn in alkoh. Lsg. mit Tierkohle und krystallisiert die erhaltenen Nadeln nochmals aus W. um. Seidenglänzende, fast farblose Nadeln; F. 69°; zll. — Bisulfitverb. Glänzende Schüppchen; sll. in W., zll. in A. — Semicarbazon. Krystallinisches Pulver, F. 178°, wl. in W., A., Ä. — Phenylhydrazon. Gelbe, zersetzliche Blättchen, F. 101°, l. in Ä., w. A. — Oxim. Nadeln, F. 102°, ll. in w. A., wl. in W.

Die Reduktion des o-Nitrophenacetols ergab, bei gewöhnlicher Temperatur in alkoh. Lsg. mit $SnCl_2 + HCl$ vorgenommen, *Methylbenzoparoxazin* (I.) (Gelbes, stechend riechendes, sich schnell veränderndes Öl, das sich mit HCl gelb färbt und mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Lsg. giebt. — Pt-Salz, $(C_9H_9NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbbraune Krystalle; F. oberhalb 250°), mit Zinnspänen und rauchender HCl (eben-

falls in alkoh. Lsg.) unter Erwärmen auf dem W.-Bade ausgeführt, dagegen das um zwei H-Atome reichere *β-Methylphenmorpholin (Methyldihydrobenzoparoxazin)* (II.), neben einer mit W.-Dampf schwer flüchtigen, anscheinend tertiären Base, die in glänzenden Blättchen vom F. 102° krystallisierte. Die letztere Verb. entsteht immer nur in sehr geringer Menge; ihre Formel ist noch nicht sichergestellt. — *β*-Methylphenmorpholin, $C_9H_{11}NO$, ist ein stark lichtbrechendes, farbloses Öl, das sich am Licht etwas verfärbt und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. D^{15}. 1,1148; Kp_{24}. 150—152°; n_D 1,577; Mol.-Refrakt. 43,851 gef., 43,341 ber. — Chlorhydrat. $C_9H_{11}NO \cdot HCl$. Große rhombische Krystalle, die sich nach einiger Zeit grün färben; ll. in W., A. — Pt-Salz, $(C_9H_{11}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbbraune Kryställchen, F. 197°, zers. beim Umkrystallisieren aus W. oder A. — Harnstoff, $NH_2CO \cdot NC_9H_{10}O$. Glänzendweißes Krystallpulver aus sehr verd. A.; F. 119°; ll. in A., Ä.; wl. in W. — Sulfoharnstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot NC_9H_{10}O$.

I.


II.


III.


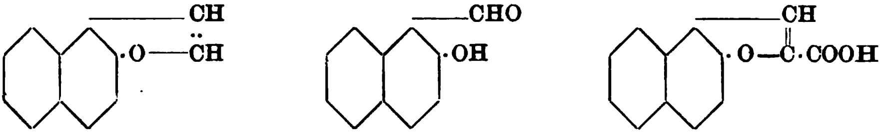
Derbe Krystalle aus Bzl., F. 93°, an der Luft leicht veränderlich. — Phenylharnstoff, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_9H_{10}O$. Wollige Nädelchen aus A.; F. 138°; ll. in Ä., wl. in W. — Phenylsulfoharnstoff, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NC_9H_{10}O$. Lichtbrechende Platten aus verd. A., F. 125°. — Acetylverb., $C_9H_{10}NO \cdot COCH_3$. Derbe Nadeln aus verd. A., F. 87°, ll. in A., Ä., wl. in W. — Benzoylverb., $C_9H_{10}NO \cdot COC_6H_5$. Stark lichtbrechende, derbe Krystalle, F. 126°. — Pikrat, $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Grünlich-gelbe Würfel aus A., F. 141°. — Nitrosoverb., $C_9H_{10}N(NO)O$. Dickes, dunkelgelbes, nach Pfefferminze riechendes Öl; zeigt die Liebermann'sche Rk.; zers. beim Destillieren im Vakuum. — Nitronitrosoverb., $C_9H_8NO \cdot (NO) \cdot (NO_2)$. Orangegelbe, glänzende Krystalle aus A.; F. 159°; wl. in W., k. A.; giebt bei Einw. von HCl ein *Nitro-β-methylphenmorpholin* (F. 132°; sll. in h. A.), dem wahrscheinlich die Formel III zukommt. Bei der Reduktion dieser Nitroverb. mit Sn + HCl wurde ein *Amido-β-methylphenmorpholin*, $C_9H_{10}NO \cdot NH_2$, als stark basisches, bräunliches und leicht veränderliches Öl gewonnen, das mit Phenylcyanat unter B. eines Harnstoffes, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_9H_9O \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, (Mikrokrystallinisches Pulver aus verd. A.; F. 207°) reagierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1631—41. 12/7. (Juni). Chem. Institut d. Univ. Rostock.) Stelzner.

R. Stoermer, *Über die Synthese von Cumaron u. Cumaronderivaten aus Phenoxylacetalen.* Veranlaßt durch die kürzlich erschienene, den gleichen Gegenstand betreffende Publikation von J. Hesse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1438; C. **97**. II. 186) teilt Vf. mit, daß ihm die Umwandlung von Phenoxylacetalen in Cumarone (vergl. das vorangehende Ref.) leicht gelungen ist bei Anwendung einer 33%igen Lsg. von $ZnCl_2$ in Eg. als Kondensationsmittel.

I. *Acetaläther der Naphtole* (in Gemeinschaft mit **Gieseke**). *β-Naphtoxylacetal*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, entsteht schon bei sechsstünd. Erhitzen von *β*-Naphtol, Chloracetal u. Na-Äthylat auf 160—170° (Hesse: 8—10 Stdn. auf 200°). D^{14}. 1,0654, Kp_{17}. 206—207°, n_D^{16}. 1,557. — *β-Naphtoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$, Nadeln aus W., F. 87°; wl. in W., sonst sll.; nicht flüchtig mit Wasserdampf; reduziert Fehling'sche und ammoniakalische Ag-Lsg. stark. — Semicarbazon, bläulich fluoreszierende Krystalle, F. 182°. — Phenylhydrazon, an der Luft sich bald bräunende und zersetzende Krystalle, F. 145°. — Oxim, voluminöse, weiße Kry-

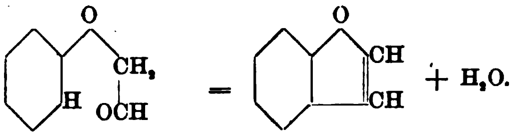
ställchen, F. 123,5°, l. in A.; wird von Essigsäureanhydrid in *β-Naphtoxylacetonitril*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ (glänzende Blättchen, F. 72°; ll. in A., Ä.), umgewandelt. — *β-Naphto-α-furan* (I.), silberglänzende Nadeln, F. 60—61° (Hesse: 65°); l. in H_2SO_4 mit grüner Farbe, die beim Erwärmen violett, dann schmutzigblau wird. — Pikrat, rotgelbe Nadeln, F. 141°; l. in A., Ä., Bzl. — Das gleiche *β*-Naphto-*α*-furan (dessen F. wiederum bei 60—61° beobachtet wurde) liefs sich auch aus dem *β*-Naphtol-*α*-aldehyd (II.) (Kauffmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 805; C. 82. 363) erhalten, wodurch die angenommene Konstitutionsformel erwiesen ist. — *β-Naphtofurancarbonsäure* (III.), Kryställchen, F. 191—192°; wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — *α-Naphtoxylacetal*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, Öl; D^{14}. 1,0698, Kp_{18}. 207—208°, $n_D{}^{16}$. 1,561.

I. II. III.



— *α-Naphtoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$, grofse, kugelig-strahlige Aggregate aus W., F. 86°. — Semicarbazon, F. 149—150°. — Oxim, F. 108°. — *α-Naphtofuran*, $C_{12}H_8O$, welches Hesse als Blättchen vom F. 59° beschreibt, erhielt Vf. als schweres, stark lichtbrechendes Öl, D^{14}. 1,1504. Lsg. in konz. Schwefels. schmutzig-dunkelblaugrün mit rötlicher Fluoreszenz. — Pikrat, F. 113°.

Die Synthese des Cumarons aus Phenoxylacetal, bezw. Phenoxylacetaldehyd, gelingt, wenn man den Aldehyd in dem eingangs erwähnten Chlorzink-Eg.-Gemisch auflöst und damit eben bis zum Sieden erhitzt:



Phenoxylacetaldehyd = Cumaron + H_2O

Das braunrote Reaktionprod. wird in W. gegossen, sofort mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf behandelt.

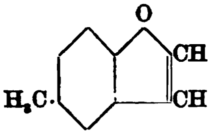
Kresoxylacetale (in Gemeinschaft mit H. Schmidt). *p-Kresoxylacetal*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, D^{22}. 0,9959, Kp_{30}. 157—158°, Kp_{760}. (nicht ganz unzers.) 270° (Hesse: 262—263°). — *p-Kresoxylacetaldehydhydrat*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$, F. 58° (Hesse: 65°). — *p-Kresoxylacetaldehyd*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$, süfslich-aromatisch riechendes, sehr hygroskopisches Öl, Kp_{27}. 126°. — Hydrazon, Nadeln, F. 111° (Hesse: 106°), färbt sich an der Luft bald rötlich. — Semicarbazon, F. 177°. — Oxim, F. 99° (Hesse: 68°; Schreibfehler?), giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *p-Kresoxylacetonitril*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ (breite Nadeln, F. 40°). — *m-Kresoxylacetal*, $C_{13}H_{20}O_3$, schwach aromatisch riechendes Öl, D^{14}. 0,9728, Kp. 267—268° (Hesse: 262—263°). — *m-Kresoxylacetaldehydhydrat*, $C_9H_{12}O_3$, durchdringend riechende Nadeln, F. 57°. — Oxim, verfilzte Nadeln, F. 87° (Hesse: 82°). — *m-Kresoxylacetonitril*, C_9H_9NO, gelbliche Fl., F. 254°. — *o-Kresoxylacetal*, $C_{13}H_{20}O_3$, schwach aromatisch riechendes Öl, D^{22}. 0,9928, Kp. 262°. — *o-Kresoxylacetaldehydhydrat*, $C_9H_{12}O_3$, durchdringend riechende Nadeln, F. 74°. — Semicarbazon, Nädelchen aus verd. A., F. 151°. — Oxim, Nadeln, F. 117°; wl. in W., sonst ll.

Synthese der drei isomeren Methylcumarone; analog der des Cumarons (s. o.) ausgeführt. — *p-Methylcumaron* (IV.). Farbloses, KW-stoff ähnlich riechendes

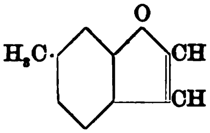
Öl, D^{15}. 1,0467, Kp. 197—199°, n_D^{16} = 1,547, Molekularrefraktion 40,02 gef., 39,11 ber.; färbt sich mit konz. Schwefels. dunkelrotbraun. — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. 73°. — *m-Methylcumaron* (V.), aus m-Kresoxylacetal und aus m-Homosalicylaldehyd, $C_6H_3\cdot(CH_3)(OH)CHO$, dargestellt. Öl, D^{16}. 1,056, Kp. 194—196°, bezw. 192—193°, n_D^{16}. = 1,554, Molekularrefraktion 40,08 gef. — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. 72°, bezw. 67°. — *o-Methylcumaron* (VI.). Farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp. 190—191°; n_D^{17}. = 1,5525. Pikrat, F. 109°.

Acetaläther der Xylenole (in Gemeinschaft mit **Schröder**). *Asymmetr. o-Xylenoxylacetal*, $(CH_3)_2^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH_2\cdot CH\cdot(OC_2H_5)_2$. Schwach aromatisch riechendes Öl, D^{16}. 0,992, Kp_{20}. 168°. — *Asymmetr. o-Xylenoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_{14}O_3$, F. 38°, riecht intensiv; ll. in W., A., Ä. — Oxim. Geruchlose Nadeln; F. 99°; wl. in W., l. in A., Ä. — Phenylhydrazon. Weifsgelbe Blättchen, die sich an der Luft braunrot färben, F. 68°, wl. in W., ll. in A., Ä. — Semicarbazon.

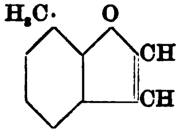
IV.



V.



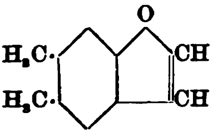
VI.



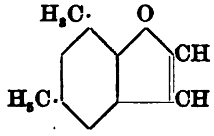
Nädelchen, F. 187°, wl. in W., leichter l. in A. — *Asymmetr. m-Xylenoxylacetal*, $(CH_3)_2^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot O^4\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$. Farbloses Öl von schwachem Geruch, D^{16}. 0,995, Kp. 273°. — *Asymmetr. m-Xylenoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_{14}O_3$. Nach Citronen riechende Nadeln, F. 62°, zll. — Oxim. Nadeln, F. 98°. — Phenylhydrazon, F. 91 bis 92°. — Semicarbazon, F. 116—117°. — *p-Xylenoxylacetal*, $(CH_3)_2^{1,4}\cdot C_6H_3\cdot O^2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Öl, D^{16}. 0,972, Kp. 278—279°. — *p-Xylenoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_{14}O_3$. Aromatisch riechende Krystalle, F. 63—64°. — Oxim, F. 114°. — Semicarbazon, F. 104°. — *p-Äthylphenoxylacetal*, $C_2H_5^1\cdot C_6H_4\cdot O^4\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$. Schwach aromatisch riechende Fl., Kp. 288—289°; giebt beim Kochen mit sehr verd. H_2SO_4 *p-Äthylphenoxylacetaldehydhydrat*, $C_{10}H_{14}O_3$. Durchdringend nach Citronen riechende Blättchen; F. 49°. — Oxim, F. 104°. — *Pseudocumenoxylacetal* (Schmidt), $(CH_3)_3\cdot C_6H_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$. Gelbliche, angenehm riechende Fl., D. 0,9886, Kp. 290°. — *Pseudocumenoxylacetaldehydhydrat*, $C_{11}H_{16}O_3$. Feine Nadeln aus W., F. 81°, wl. in W., ll. in A., Ä., riecht intensiv nach Citronen. — Oxim. Nadeln aus W., F. 110°.

Dimethyl- und Trimethylcumarone. *m-p-Dimethylcumaron* (VII.), aus asymmetr. o-Xylenoxylacetal. Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von angenehm aromatischem Geruch, D^{15}. 1,06; Kp. 221°, n_D^{15}. = 1,5515. Färbt sich mit konz. Schwefels. bordeauxrot, nach Zusatz von W. schwach grün. — Pikrat. Gelbe Nadeln,

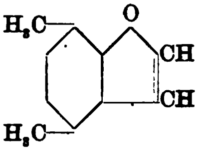
VII.



VIII.



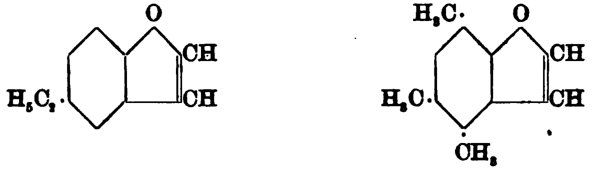
IX.



F. 65—66°; ll. in A., Ä. — *o-p-Dimethylcumaron* (VIII.), aus asymmetr. m-Xylenoxylacetal. Stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Öl; D^{16}. 1,1036; Kp. 221—222°, n_D^{16}. = 1,5412. Molekularrefraktion 44,29 gef., 43,68 ber. Giebt mit konz. Schwefels. eine methylviolette Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. 78—79°. — *o-m-Dimethylcumaron* (IX.), aus p-Xylenoxylacetal, D^{16}. 1,041,

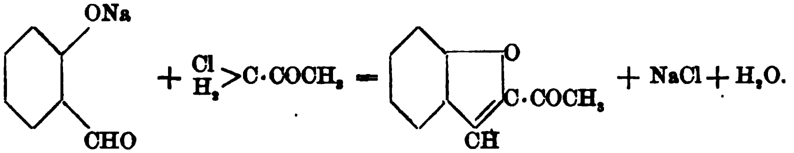
Kp. 216°, n_D^{16}. = 1,549. — Färbt sich mit konz. Schwefels. violett, beim Erwärmen tiefblau, auf Zusatz von W. farblos. — Pikrat, F. 101°. — *p-Äthylcumaron* (X.). Stark lichtbrechendes Öl, Kp. 217—218°, färbt sich mit konz. Schwefels. bläulich-rosa, später schwach blaustichig-rot; durch W. tritt Entfärbung ein. — *Trimethylcumaron* (XI.), aus Pseudocumenoxylacetal. Farbloses Öl, das in der Kältemischung

X. XI.



zu federförmigen Krystallen erstarrt, die schon unterhalb 18° wieder schmelzen; D^{21}. 1,0205, Kp. 236°, n_D^{21}. = 1,547, Molekularrefraktion 49,73 gef., 50,61 ber. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln, F. 105°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1700—11. 12/7. [1/7.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

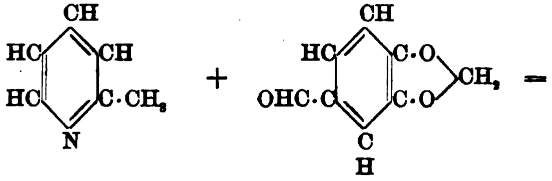
R. Stoermer, *Weitere Synthesen von Cumaronderivaten.* Anschliefsend an seine im vorangehenden Ref. wiedergegebene Arbeit teilt Vf. mit, dafs, wenn man auf das trockene, in Bzl. suspendierte Na-Salz des Salicylaldehydes 1 Mol. Chloraceton reagieren läfst, *α-Acetylcumaron* (Tafeln aus Bzl., F. 74—75°; ll. auch in W.; riecht angenehm) entsteht:



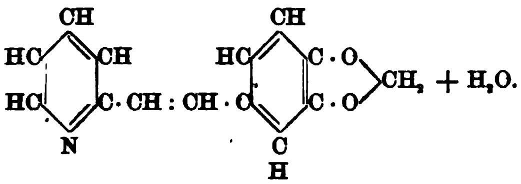
Beim Schmelzen der Verb. mit KOH wurde Cumaron, beim Oxydieren mit $KMnO_4$ Cumarils. erhalten. — Aus Phenoxylessigs., $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOH$, gelang es, das kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1077; C. **97**. II. 118) von FRIEDLÄNDER u. NEUDÖRFER dargestellte *Ketocumaran*, $C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}CH_2$, zu erhalten. Einzelheiten hierüber u. über die Kondensation von Salicylaldehydnatrium mit Monochloraldehyd und γ-Bromacetessigester sollen noch mitgeteilt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1711—12. 12/7. [1/7.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

J. Thiemich, *Über Piperonylpikolin.* Die von LADENBURG u. seinen Schülern schon oft ausgeführte Kondensation des α-Pikolins mit Aldehyden hat Vf. am Piperonal studiert. Erhitzt man molekulare Mengen von *α-Pikolin* (I.) u. *Piperonal* (II.) mit etwas $ZnCl_2$ im Rohr 6 Stunden auf 190—200°, so bildet sich zu etwa $^1/_5$ der Theorie *Piperonyl-α-pikolin* (III.):

I. II.



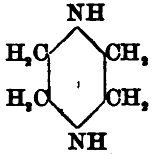
III.



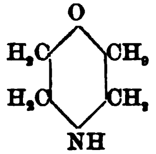
Der schwarzbraune, ziemlich dünnflüssige Rohrinhalt wird mit Ä. vermischt, dann mit verd. HCl versetzt und der ausfallende gelbe Brei abgesaugt. Nach dem Entfernen der Ätherschicht vereinigt man den gelben Nd. mit dem wss. Filtrat und extrahiert noch vorhandenes Piperonal mit Ä., was jedoch erst vollständig bei 3 bis 4maliger Wiederholung der Operation gelingt. Kocht man alsdann den gelben Körper in konz. wss. Lsg. mit Tierkohle und filtriert h., so scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat des Piperonylpikolins in glänzenden, hochgelben Krystallen aus, die beim langsamen Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. Bringt man jedoch die Substanz in ein auf 250° vorgewärmtes Bad, so bräunt sie sich bei 260—261° und schm. unter Zers. bei 265—267°. *Piperonylpikolin* (III.), aus der auf Zusatz von NaOH zu seinem Chlorhydrat erhaltenen Rohbase durch Ätherextraktion gewonnen. Glänzende Kryställchen aus A., die eine schwache blaue Fluoreszenz zeigen und Lackmus nicht bläuen, F. 109°. — Nitrat und Sulfat sind gelbe, wl. Salze. — Pikrat, $C_{14}H_{11}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Dunkelgelbe, haarfeine Nadeln aus W., F. ca. 217° unter Zers. — Pt-salz $(C_{14}H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Glänzende, gelbrote Schüppchen aus h. verd. HCl; F. 199 bis 200° unter Zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$. Gelbe, am Licht schnell verblassende Nädelchen aus angesäuertem W., F. 239—240° unter Zers. — *Piperonylpikolindibromid*, $C_{14}H_{11}NO_2 \cdot Br_2$, beim Zusatz der berechneten Menge Br zur Lsg. der Base in CS_2. Weißes, sehr zers. Pulver. — *Piperonylpipekolin*, $C_{14}H_{19}NO_2$, entsteht bei der Reduktion der Base mit Na und Amylalkohol zu etwa 50% der Theorie. Farbloses, dickflüssiges Öl, das sich an der Luft bräunt, fast geruchlos ist und Lackmus stark bläut, Kp_{100}. 180—182°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HCl$. Seidenglänzende Nädelchen aus W., F. 177°. — Pikrat, $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbes Krystallpulver aus W., F. 178°. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{19}NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbes Krystallpulver; zers. beim Kochen mit W., F. 189° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** 1578—82. 12/7. [25/6]. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

W. Herz, *Über einige Derivate des Piperazins.* Verss., das *Piperazin* (I.) durch Einw. von HCl oder H_2SO_4 in das ihm so ähnlich konstituierte Morpholin (II.) überzuführen, gelangen nicht; es wurden stets nur die betreffenden Salze erhalten. —

I.



II.



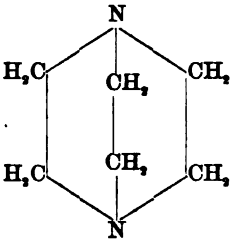
Salze des Piperazins: Sulfat, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2H_2SO_4$. In W. ll. Krystalle. — Acetat, $C_4N_{10}H_9 \cdot 2C_2H_4O_2$, bildet sich bei der trockenen Dest. von salzsaurem Piperazin mit Na-Acetat. In W. ll. Krystalle aus W. — *Diacetylpiperazin*, $C_4H_8N_2(O \cdot COCH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen des Piperazins mit Essigsäureanhydrid auf 140—170°. In W. und A. ll. Tafeln; F. 134°. — Verss., die beiden NH-Gruppen des Piperazins

durch CS, CO, $C_6H_5 \cdot CH$— oder CH_2 zu verbinden, mifslangen. — CS_2 ergab ein *Additionsprodukt*, $C_4H_{10}N_2 \cdot CS_2$ (weifsgelb; sublimiert bei 212°; unl. in Ä., Bzl., $CHCl_3$, W.), aus welchem sich H_2S nicht abspalten liefs. — $COCl_2$ erzeugte bei 50° eine Verb. $CO(C_4H_9N_2)_2 \cdot 4HCl$. Weifs, in W. ll., sonst wl.; bräunt sich bei ca. 200° und ist bei 270° ganz schwarz geworden. — Benzaldehyd lieferte eine weifse, sehr zers. Verb., und Formaldehyd eine grüne, nach dem Trocknen weifse Masse von der Zus. $C_4H_{10}N_2 \cdot 2CH_2O$, die sich zwischen 170—225° zers. u. nicht umkrystallisierbar war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1584—86. 12/7. [25/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

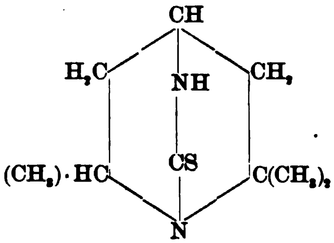
STELZNER.

A. Ladenburg, *Über die Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung.* Mit Rücksicht darauf, dafs es HERZ (vgl. das vorangehende Ref.) nicht gelungen ist, im Piperazin eine Verkettung der beiden in p-Stellung stehenden NH-Gruppen zu erreichen, und A. W. v. HOFMANN, nach der Angabe von HARRIES (LIEBIG's Ann. **294**. 350; C. **97**. I. 657), das Triäthylendiamin (I.) nicht zu gewinnen vermochte, glaubt Vf., vorderhand die Frage, ob überhaupt kondensierte Ringe mit Paraverkettung existieren, verneinen zu sollen. — Die von HARRIES (LIEBIG's Ann. **294**. 362; C. **97**. I. 658) aus dem Thiocarbamat des Aminotrimethylpiperidins dargestellte und gemäfs

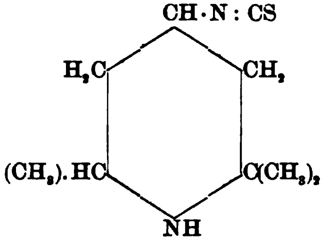
I.



II.



III.



II. formulierte Verb. glaubt Vf., auch als ein Senföl (III.) auffassen zu dürfen, denn obwohl HARRIES nachgewiesen hat, dafs dieser Körper sich nicht wie andere Senföle mit Anilin vereinigt, so sei dieser Umstand doch nicht beweisend, solange noch der Nachweis ausstehe, dafs Senföle, welche die NH-Gruppe enthalten, sich überhaupt mit Anilin verbinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1586—88. 12/7. [24/6.] Chem. Inst. d. Univers. Breslau.)

STELZNER.

E. Schmidt, *Über die Alkaloide der Lupinensamen.* II. Mitteilung (vgl. Arch. der Pharm. **235**. 192; C. **97**. I. 1231). **L. Berend**, *Über das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine.* Die vorliegende Arbeit bezweckt die Aufklärung mancher Widersprüche, welche über die Alkaloide der gelben Lupine in der Litteratur vorhanden sind. Das Lupinin und Lupinidin wurden nach dem Verf. von BAUMERT (vgl. DAVIS, Arch. der Pharm. **235**. 199; C. **96**. I. 1232) aus den Samen gewonnen. An Stelle von Chlf. verwendet man besser Ä. zum Ausschütteln der Alkaloide. Die

Trennung derselben erfolgt vorteilhafter durch Überführung des Lupinidins in sein $HgCl_2$-Doppelsalz, welches in W. unl. ist, als durch Darst. der Sulfate etc. nach BAUMERT. Die alkaloidhaltigen, vom Ä. befreiten Extrakte werden mit HCl und mit konz. $HgCl_2$-Lsg. versetzt, solange noch Nd. entsteht. Das Filtrat davon, mit mit W. verd. und durch H_2S vom Hg befreit, enthält nur salzsaures Lupinin, aus dem die freie Base durch NaOH und Ausschütteln mit Ä. gewonnen wird. Der Nd. von Lupinidinquecksilberchlorid wird mit HCl-haltigem W. ausgeschüttelt u. mit H_2S zerlegt; in der vom HgS abfiltrierten Lsg. befindet sich Lupinidinchlorid, welches wie Lupininchlorid weiter zerlegt wird.

Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2$, farblose Nadeln oder rhombische Tafeln aus PAe. Die wss. Lsg. scheidet beim Erhitzen zum Teil Lupinin ölig ab. Die Base zeigt je nach der Konzentration ihrer Lsgg. verschiedenes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ in 0,95%ig. wss. Lsg. = —20°, in 1,58%ig. = —23° 7′, in 3,16%ig. = —26°). Au-Salz, F. 196 bis 197°. Salzsaures Lupinin, $[\alpha]_D$ = —14°. — Brom wirkt auf Lupinin nicht ein. Das von BAUMERT dargestellte *Oxylupinin* hat Vf. auf demselben Wege nicht erhalten können. — *Diacetyllupiningoldchlorid*, $C_{21}H_{38}(CH_3CO)_2N_2O_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$, F. 120°. — Durch Einw. von PCl_5 und $POCl_3$ auf Lupinin entsteht das wenig beständige *Dichlorlupinid*, $C_{21}H_{38}N_2Cl_2$. — *Lupininmethyljodid*, $C_{21}H_{40}N_2O_2(CH_3J)_2$, bildet schöne, wasserhelle Krystalle. — *Dianhydrolupinin*, welches am glattesten durch 6-stünd. Erhitzen mit P_2O_5 auf 200° (nach BAUMERT) gewonnen wird, addiert ebenfalls $2(CH_3J)$; die zähe, braune M. giebt, mit AgCl etc. behandelt, ein Au-Salz, $C_{21}H_{36}N_2(CH_3)_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$, F. 180°.

Lupinidin, $C_8H_{15}N$. Darst. siehe oben. Die Base wird durch wiederholte Überführung in ihr $HgCl_2$-Salz gereinigt und bildet eine schwach gelbliche, fruchtartig riechende Fl., welche erst nach längerer Zeit einen schierlingartigen Geruch annimmt. Die von LIEBSCHER u. BAUMERT erwähnte Krystallbildung wurde nicht beobachtet. — Salze: Lupinidinplatinchlorid zeigt zuweilen F. 227°; meistens findet jedoch Zers. ohne Schmelzen statt. Au-Salz, gelbe Kryställchen, F. 189°. — Lupinidinquecksilberchlorid, $(C_8H_{15}N)_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ (sehr charakteristisch!), unl. in k. W., l. in h. W., weißes Krystallpulver aus h. W. — $(C_8H_{15}N)_2 \cdot HJ$, F. 230°, blätterige, undurchsichtige oder rhombische, durchsichtige Krystalle, entsteht bei Einw. von HJ auf Lupinidin oder auch beim Erhitzen der reinen Base mit CH_3J unter Druck. — Lupinidin wird durch Br weder bromiert, noch gespalten. (Arch. der Pharm. **235**. 262—89. 19/6. [15/4.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

A. Petit und **M. Polonovski**, *Die Isomerie des Pilocarpidins mit dem Pilocarpin.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6.] **5**. 370. 430. 475; C. **97**. I. 1126. 1213; II. 131.) Um festzustellen, daſs die allgemein angenommene Formel für die genannten Alkaloide nicht zutrifft, dagegen beide isomer sind, haben Vff. in erster Linie den Vorgang bei der *Umwandlung des Pilocarpins in Pilocarpidin* ins Auge gefaſst, wobei auf die dabei auftretende Abspaltung von $CH_3(OH)$, die nach HARDY u. CALMELS stattfinden soll, geachtet wurde. Die beiden nach dieser Richtung angestellten Versuchsreihen zeigten aber, daſs diese Umwandlung sich nur intramolekular ohne B. von $CH_3(OH)$ vollziehe. — Vff. hatten nämlich gefunden, daſs Natronlauge, wie Natriumäthylat die Überführung des Pilocarpins in Pilocarpidin bewirkt; der Prozeſs vollzieht sich langsam. Die Umwandlung geht ferner vor sich beim Schmelzen des Pilocarpinchlorhydrats (1/4 Std. bei ca. 200° C.); ein Gewichtsverlust findet hierbei nicht statt, die Umwandlung ist eine quantitative. F. des gebildeten Pilocarpidinchlorhydrats im Hydratzustande 124°, als Anhydrid bei 160—161°. Da bei der Umbildung des Pilocarpins in Pilocarpidin weder Verseifung, noch Hydratation, noch Entwässerung, noch der Verlust einer Gruppe stattfindet, so handelt es sich dabei um eine Isomerisation, u. zwar um einen Fall von stereochemischer Isomerie, wie diejenige des Atropins und Hyoscyamins, des r- und l-Ecgonins und vieler anderer Basen vorstellt.

Vff. kritisieren die Angaben von MERCK (Ber. über das Jahr 1896. 11; C. **97**. I. 476) über das Goldsalz des Pilocarpidins, welcher sich noch auf die Unterss. von HARNACK; HARDY und CALMELS stützten, und die Arbeiten der Verfasser nicht berücksichtigt. — Das *Pilocarpinchlorplatinat* krystallisiert aus W. in grofsen orangefarbenen Lamellen, ll. in sd. W., wl. in k. W., Löslichkeit in W. bei 23° 0,8 g in 100; es enthält kein Krystallwasser, schwärzt sich bei 210° und schm. bei 213°. — Das *Pilocarpidinchlorplatinat* besitzt die gleiche Krystallform, wie vorst. Verb., ist weniger l. in sd. W.; Löslichkeit in W. bei 23° 0,40 g in 100; Krystallwasser ist nicht vorhanden, F. 222—224°. Diese Angaben weichen von denen HARNACK's, HARDY und CALMELS', sowie MERCK's bedeutend ab. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 8—11. 1/7.) PROSK.

Louis Merck, *Der gegenwärtige Stand der Hyoscin-Scopolaminfrage.* LADENBURG hat aus Hyoscyamussamen eine Base der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ isoliert, der er den Namen *Hyoscin* gab. HESSE wies nach, dafs das als Hyoscinbromid in den Handel gebrachte Prod. die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ besitzt und mit dem *Scopolamin* aus Scopolia atropoides identisch ist. Inzwischen ist in der Darmstädter Fabrik von E. MERCK grofse Sorgfalt auf die Auffindung eines Prod. gelegt worden, dem die von LADENBURG dem Hyoscin beigelegten Eigenschaften und Zus. zukommen. Es ist aber, trotzdem sehr grofse Mengen Rohmaterial zu Gebote standen, noch nicht gelungen, ein solches Prod. zu isolieren. Falsch ist die in der Litteratur verbreitete Angabe, dafs das Scopolamin, welches, wenn es aus Hyoscyamus dargestellt wird, unter dem Namen Hyoscin in den Handel kommt, aus den Rückständen der Atropingewinnung gewonnen wird. In den Belladonnawurzeln kommt kein Scopolamin vor. In Bestätigung der Angaben von HESSE ergab sich in der MERCK'schen Fabrik, dafs das Hyoscin aus Hyoscyamussamen ein Drehungsvermögen von 24—25° besitzt, dafs aber das sonst damit ganz identische Scopolamin aus Scopoliawurzeln ein Drehungsvermögen von —13,47° besitzt. Da beide Drogen in gleicher Weise behandelt worden waren, mufs die Verschiedenheit des Drehungsvermögens schon den in den beiden Pflanzen vorhandenen Basen zukommen. Es scheint also HESSE's Annahme richtig zu sein, dafs dem Scopolamin aus Scopolia eine inaktive Base, das *Atroscin*, beigemengt ist, welche von dem „*inaktiven Scopolamin*" SCHMIDT's verschieden ist. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 515—16. 30/6. New-York Section. [21/5.*].) BODLÄNDER.

J. R. Kondakoff und **Th. Gorbunoff**, *Über Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon und eine neue Methode zur Darstellung des Tetrahydrocarveols.* Dihyrocarvon, $\Delta_{8,9}$, erhalten durch Reduktion aus dem Carvon, wurde bei —20° in PAe. mit HBr behandelt. Das Prod. giebt bei Dest. in Fraktion Kp_{10}. 113—115° *Carvenon*; aus der zweiten Fraktion, Kp_{10}. 115—154°, kann durch Behandeln mit Zn-Staub in alkoh. Lsg. ebenfalls Carvenon erhalten werden. Aus Carvenon erhält man durch Reduktion *Tetrahydrocarveol.* (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 215—16. Petersburg. 6/3.*) PINKUS.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Über die Sedanolsäure u. das Sedanolid.* (S. 320.) I. Reduktion mit Natrium und Alkohol. Die bei der einmaligen Einw. von Na u. A. auf Sedanols. entstehende S. ist noch nicht völlig beständig gegen $KMnO_4$; wird sie in Sodalsg. gel., mit wenigen Kubikzentimetern $KMnO_4$ versetzt und dann regeneriert, so erhält man die *o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure* rein, F. 131°, welche mit der aus Sedanons. erhaltenen S. (vgl. vorst. Ref.) identisch ist.

II. Oxydation mit Kaliumpermanganat. a. *Die o-Oxyamylbenzoësäure, (2¹)-Pentylolphenmethylsäure, und das Butylphtalid.* Die bei der Oxydation entstehende o-Oxyamylbenzoës. wandelt sich besonders bei Ggw. von geringen Mengen H_2SO_4 leicht in das Anhydrid (Butylphtalid) um. Die *o-Oxyamylbenzoësäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, durch Lsg. in Ä. und Fällen mit PAe. gereinigt, krystallisiert in Nadeln, F. 71—72°, ll. in Ä, Bzl., Essigäther, unl. in PAe. — Ag-Salz, $C_{12}H_{15}AgO_3$, weifser, käsiger Nd. — *Bu-*

tylphtalid, $C_{12}H_{14}O_2$, farblose, dicke Fl., Kp_{15}. 177—178°, zeigt namentlich in der Verdünnung einen deutlichen Selleriegeruch. — b. *Die Spaltungsprodukte der Sedanolsäure.* Vff. beschreiben die Trennung u. den Nachweis der weiteren Abbauprodd. welche bei der Oxydation der Sedanols. gewonnen werden: normale Valerians., Oxals., Bernsteins. und normale Glutars.

III. Einwirkung von Cyankalium auf Sedanolid. Nach der von Bredt und Kallen studierten Rk. (vgl. Liebig's Ann. **293**. 352; C. **97**. I. 26) haben Vf. das Sedanolid in ein Nitril verwandelt. Dieses wurde nicht untersucht, sondern die entsprechende Hydrosedanolidcarbons. Die entsprechende Dicarbons. wurde nicht erhalten, weil dieselbe sofort in das Anhydrid umgewandelt wird. Die *Hydrosedanolidcarbonsäure*, $C_6H_9{-}(COOH)\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot C_4H_9\\ \quad\quad >O\\ CO\end{array}\right.$, wird durch Kochen von 5 g Sedanolid mit 2 g KCN und 100 ccm A. und Verseifen des Nitrils etc. gewonnen, farblose, gummiartige Substanz, l. in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. — Ag-Salz, $C_{12}H_{19}AgO_4$, weifser, voluminöser Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1427—33. 28/6. [Mai.] Bologna.) Hesse.

Physiologische Chemie.

J. Chauliaguet, A. Hébert und **F. Heim**, *Über die wirksamen Bestandteile einiger Aroideen.* Die Unterss. der Vff. erstreckten sich wesentlich auf folgende Pflanzen: Arum maculatum L., Arum Italicum Mill. und Arisarum vulgare Targ. Tozz. — Durch Behandlung der verschiedenen Arten mit sd. A. und Filtrieren in der Wärme konnte ein *Glykosid*, welches die Eigenschaften eines Saponins hatte, isoliert werden. Durch saure Hydrolyse wurde ein Fehling'sche Lsg. reduzierendes Prod. und eine unl. Substanz, wahrscheinlich *Sapogenin*, erhalten. Dieses Saponin ist in den unterirdischen Teilen und in den Blättern je nach der Zeit der Vegetation in wechselnden Mengen enthalten. Die gröfste Menge war nicht gröfser als 1‰. Die physiologische Wirkung dieses Sapogenins ist der der Sapotoxine analog. — In den meisten Aroïdeenarten ist ein leicht flüchtiges, flüssiges *Alkaloid* vorhanden (ca. 0,005‰). Aus 100 kg frischer Pflanze wurden nach den gewöhnlichen Methoden 4—5 g unreine Base erhalten, eine braune, sehr flüchtige, leicht veränderliche Fl., wl. in W., l. in A., Amylalkohol, Ä., Chlf., PAe., Bzl. Die wss. Lsg. reagier talkal., trübt sich beim Kochen und wird beim Abkühlen wieder klar. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 giebt mit Jodjodkalium einen braunen Nd. u. wird durch Wismutkaliumjodid trübe. Das Chlorhydrat krystallisiert in leicht zerfliefslichen Nadeln, l. in A. — Die Eigenschaften der Base entsprechen dem Conicin. Indessen ist das Alkaloid der Aroideen weniger wirksam als das Conicin, möglicherweise ist die neue Base eine isomere oder homologe Verb. des Conicins. Die physiologischen Wirkungen und die Giftigkeit sind, obgleich schwächer, so doch von derselben Art, wie die des Conicins. Das Auffinden von so ähnlichen Alkaloiden in so entfernten Pflanzenarten hat für die Pflanzenchemie und die Biologie grofses Interesse. — Ein Alkaloid mit ähnlichen Eigenschaften existiert in Caladium bulbosum u. in Amorphophallus Rivieri. — In keinem Organ der obengenannten Pflanzen konnte Cyanwasserstoffs. in freiem oder gebundenem Zustand nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1368—70. [14/6.*]. Paris. Medizin. Fakultät.) Hesse.

J. Grüss, *Über Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz.* Unter gewissen Umständen besitzt Darrmalz eine geringere Menge Zucker, als das Grünmalz, aus dem es hergestellt ist. Auf Veranlassung von Delbrück hat Vf. über die Aufklärung dieser Thatsache Verss. angestellt und namentlich über die Frage, ob der

Darrprozeſs ähnlich wie der Trockenprozeſs verlaufe. Bevor Vf. auf diesen Gegenstand eingeht, zieht er die Stoffwandlungen, welche im wachsenden Korn stattfinden, in den Kreis seiner Betrachtungen.

Die Entdeckung von TIEGHEMS, daſs das Gramineenschildchen unter gewissen Umständen ein diastasisches Enzym abzusondern vermag, wurde durch die Unterss. von BROWN und MORRIS, von PFEFFER und HANSTEEN, sowie durch die von Vf. ausgeführten bestätigt. Die Verss. des Vf. lieferten den Beweis, daſs den Embryonen (von Maiskörnern) die Möglichkeit gegeben ist, ein diastatisches Enzym abzusondern. Das nämliche diastatische Enzym, durch welches Stärkekörner korrodiert werden, vermag auch die Stärke in Maltose überzuführen. Dem vom Schildchen abgesonderten Enzym kommt ferner eine cytatische Wirkung zu, durch welche leicht angreifbare Hemicellulosen gelöst und verzuckert werden. Die schwer angreifbaren Hemicellulosen (z. B. Mannan) erfordern zu ihrer Lsg. eine sehr verlängerte Wirkung. In dritter Linie übt das abgesonderte Enzym eine invertierende, Rohzucker spaltende Wirkung aus. Diese beträgt höchstens $^1/_8$ von der diastatischen Wirkung; es ist aber wahrscheinlich, daſs das Verhältnis noch ein weit geringeres werden wird, wenn man für die beiden Kräfte ein einheitliches Maſs hätte. Dies entspricht auch den Thatsachen, da im Endosperm eines wachsenden Kornes nur eine geringe Menge Rohrzucker vorhanden ist, welche, wenn sie die Pallisadenschicht passiert, invertiert wird. Vf. läſst die Frage offen, ob die oben angeführten Wirkungen drei verschiedenen Körpern zukommt, oder ob sie nur der Sekretionsdiastase als solcher innewohnen. Daſs letztere ein einheitlicher Körper ist, kann wohl kaum angenommen werden. (Wchschr. Brauerei. **14**. 321—23. 25/6.) PROSKAUER.

Th. Curtius und **J. Reinke**, *Die flüchtige, reduzierende Substanz der grünen Pflanzenteile. Vorläufige Mitteilung.* REINKE hat früher (Unterss. aus dem botanischen Labor. Göttingen **1881**. H. 2. 185; Ebenda **1883**. H. 3. 59; Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2145; **15**. 107) berichtet, daſs in den chlorophyllhaltigen Pflanzen, nicht aber in den Pilzen aldehydartige flüchtige Substanzen vorkommen. Hingegen hat REINKE niemals behauptet, daſs Formaldehyd in den Pflanzen vorkomme. Die aus den verschiedenen Pflanzen erhaltenen Substanzen waren sehr leicht flüchtig, reduzierten FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg., schienen aber verschiedene Aldehyde zu sein. Das Vorhandensein der Aldehyde in den Pflanzen war nicht nur von der Chlorophyllbildung, sondern auch von der Lichtwirkung abhängig. Zur Darst. der Aldehyde wurden Blätter von Akazien, Pappeln, Silberpappeln, Ahorn, Eschen in verzinnter Destillierblase so lange mit Wasserdämpfen destilliert, bis keine ammoniakalische Silberlösung reduzierende Substanz mehr überging. Zur Fällung der reduzierenden Stoffe aus dem Destillat erwies sich das *m-Nitrobenzhydrazid*, $C_6H_4<^{CONH\cdot NH_2}_{NO_2}$, am geeignetsten. Wird die heiſs gesättigte alkoh. Lsg. desselben in das wss. Destillat eingetragen, so trübt sich die Lsg., und nach einem Tage hat sich ein flockiger, fast farbloser, mikrokrystallinischer Nd. abgeschieden. Von diesem Prod. wurden durchschnittlich 0,45 g pro Eimer Blätterbrei erhalten. Die Kondensationsprodd. verhielten sich in bezug auf F. verschieden, besaſsen jedoch immer dieselbe Zus. $C_{15}H_{17}N_3O_4$, event. $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Sie sind unl. in W., ll. in k. A., manchmal in diesem nicht vollständig. Da Säurehydrazide in wss. Lsg. mit solcher Leichtigkeit nur mit Aldehyden und nicht mit Ketonen reagieren, enthält die reduzierende Substanz sicher eine Aldehydgruppe. Die Rk. der Einwirkung des m-Nitrobenzhydrazids auf die Aldehyde ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_7N_3O_3 + C_8H_{12}O_2 = C_{15}H_{17}N_3O_4 + H_2O,$$

demnach kommt der reduzierenden Substanz die Formel $C_7H_{11}O\cdot CHO$, ev. $C_7H_9O\cdot CHO$ zu.

Das Kondensationsprod. aus Akazienblättern war sll. in A. und krystallisierte in glänzenden Nädelchen. F. 162—163°. Das Prod. aus Eschenblättern war ebenfalls sll. in A. und krystallisierte aus diesem in gelblichen Nadeln, F. 161—163°, das Prod. aus Pappelblättern war bei 154° gröfstenteils, bei 170° vollständig geschm., das aus Silberpappelblättern fing bei 125° an, zu schm. und war bei 160° klar geschmolzen. Es war zum Teil in A. wl. Das Prod. aus Ahornblättern, F. 221°, ein anderes Präparat F. 210°. Beide Präparate waren zum gröfsten Teil swl. in A. Aus der alkoh. Lsg. krystallisierten gelbliche, glänzende Krystallnadeln, F. 235—237°. — Aus den Kondensationsprodd. aus Ahornblättern wurden durch Dest. mit verdünnter Schwefels. die Aldehyde als Öl erhalten, welches zur Hälfte bei 70° konstant, zur Hälfte bei etwa 90° unter 20 mm Druck siedete. Aus dem von 70—90° siedenden Öl wurde durch m-Nitrobenzhydrazid ein Prod. von der Zus. $C_{15}H_{15}N_3O_4$, F. 235 bis 237°, in A. wl., erhalten, das in glänzenden, gelben Nädelchen krystallisierte, u. aufserdem ein in A. ll. von der Zus. $C_{15}H_{17}N_3O_4$, F. 154°, das in fast farblosen Blättchen krystallisierte, erhalten. Die Kondensationsprodd. sind in Alkalien ll. u. werden aus den alkal. Lsgg. unverändert gefällt. Heifse Alkalien zers. Verd. SS. l. in der Kälte nicht, in der Wärme zers. sie. Auch beim Erwärmen der alkoh. Lsgg. tritt Zers. ein.

Aus den alkal. gemachten Mutterlaugen der Kondensationsprodd. wurde nach mehrtägigem Stehen durch Ansäuern mit Schwefels. ein Nd. erhalten, der sich als ein Benzosazon, ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Nitrobenzhydrazid erwies:

$$C_8H_{12}O_2 + 2C_6H_4(NO_2)CONH\cdot NH_2 = C_{22}H_{20}N_6O_6 + 2H_2O + H_2.$$

Hieraus geht hervor, dafs in den reduzierenden Substanzen, aufser der Aldehydgruppe, mindestens eine Carbinolgruppe vorhanden ist, und dafs demnach diese Substanzen wie der Traubenzucker als Aldehydalkohole aufzufassen sind. Es ergeben sich somit die Formeln $C_6H_8\begin{cases}CHO\\CH_2OH\end{cases}$ oder $C_6H_6\begin{cases}CHO\\CH_2OH\end{cases}$. Vff. halten es für möglich, dafs die reduzierenden flüchtigen Substanzen der grünen Blätter Aldehydalkohole des nicht vollständig hydrierten Benzolkernes sind.

Die Osazone sind gelb bis rot gefärbt und unl. in W., zwl. in heifsem A., ll. in Alkalien mit roter Farbe und werden aus der alkal. Lsg. durch Essigs. unzers. gefällt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **15**. 201—10. [26/3.] Kiel. Chem. u. botan. Inst. der Univers.) SIEGFRIED.

H. J. Hamburger, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der osmotischen Spannkraft des Blutserums.* Vf. hat gefunden, dafs Serum denselben Gefrierpunkt im BECKMANN'schen App. zeigt, gleichviel, ob Blutkörperchen in demselben suspendiert sind oder nicht. Hierdurch wird die vom Vf. früher (Centr.-Bl. f. Physiol. **6**.) angegebene Methode zur Bestimmung der osmotischen Spannkraft des Blutserums wesentlich vereinfacht, indem die Bestimmungen des Gefrierpunktes mit dem defibrinierten Blute direkt vorgenommen werden können. Das Blut gefriert nicht direkt, sondern stets erst nach der Impfung. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 217—20. 26/6. [9/6.] Utrecht.) SIEGFRIED.

Valdemar Henriques, *Über die reduzierenden Stoffe des Blutes.* DRECHSEL (J. pr. Chem. **33**. 425; C. **86**. 585) hat in dem Jekorin einen Stoff aufgefunden, der sehr leicht Traubenzucker abspaltet. BALDI (Du BOIS-REYMOND's Arch. **1887**. Suppl. 100; C. **88**. 978) hat das Vorkommen des Jekorins u. a. auch im Blute nachgewiesen. Vf. zeigt nun, dafs im Blute nur sehr wenig Zucker präformiert ist, und dafs die Hauptmenge des Blutzuckers aus dem Jekorin stammt. Im Blute von Hunden wurde das Verhältnis von präformiertem Zucker zu Jekorinzucker wie 1 : 2

bis 1 : 5,7 gefunden. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 244—57. 3/7. [13/4.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Hochsch. f. Veterinärwesen u. Landwirtschaft.) SIEGFRIED.

C. Storch, *Die Spaltung des Caseïnogens der Kuhmilch durch Aussalzung.* Aus dem nach LATSCHENBERGER durch Zusatz von drei Volumteilen konz. Natriumsulfatlsg. und etwas Hühnereiweifs, Koagulieren und Filtrieren erhaltenen Koagulationsfiltrate der Milch wird nach Neutralisation u. durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium im Überschusse eine Eiweifssubstanz (a.) gefällt. Aus dem Filtrate von dieser wird durch viel Essigs. oder durch Sättigen mit Magnesiumsulfat eine Substanz (b.) erhalten. 100 ccm Milch enthalten von a. 2,50 g u. von b. 0,35 g, also zusammen etwa soviel wie Milch. Substanz a. ist in W. l., kalk- u. phosphorhaltig und gerinnt durch Lab. Substanz b. ist phosphorhaltig, kalkfrei, l. sich in 1%ig. Natronlauge und gerinnt auch nach Zusatz von Chlorcalcium, nicht durch Lab. Vf. glaubt, dafs die Substanzen a. und b. in der Milch zum Caseïnogen verbunden sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 221—22. 26/6. [11/6.] Wien. Physiol. Lab. d. Militär-Tierarznei-Inst.) SIEGFRIED.

Luigi Zoja, *Untersuchungen über die Zersetzung des Elastins durch anaerobe Mikroorganismen.* Zur Darst. des Elastins wurde das fein zerhackte Lig. nuchae vom Rind anhaltend mit W. ausgekocht, mit 10%ig. Essigs., darauf mit 5%ig. Salzs. behandelt und schliefslich mit 1%iger Natronlauge neutralisiert und bis zum Verschwinden der Chlorrk. gewaschen. Das mit Alkohol u. Äther extrahierte, bei 100° getrocknete Elastin enthielt 16,96% N, 0,276% S und nur 0,0392% Asche. 250 g wurden in der von HOPPE-SEYLER (Zeitschr. physiolog. Chem. **11**. 561) konstruierten Flasche sterilisiert und mit einer Reinkultur von Rauschbrandbacillen geimpft. Die Luft der Flasche wurde durch reinen Stickstoff verdrängt. Im Brütofen begann die Gasentw. am 4. Tage u. dauerte bis zum 44. Tage. Das Gas enthielt hauptsächlich Kohlens., keinen Schwefelwasserstoff, roch nach Merkaptan. Mit fortschreitender Gärung nahm der Kohlensäuregehalt zu. Nach beendigter Gasentw. waren noch 171 g Elastin ungelöst. Als entstandene Prodd. liefsen sich nachweisen: Merkaptan, Valerians., Butters., Ammoniak, eine nicht flüchtige S., wahrscheinlich Phenylpropions. Nicht nachweisbar waren: Indol, Skatol, Phenol, Kresol, Ameisens., Essigs., Propions. Die Mengen der Valerians. und Butters. entsprachen den Molekulargewichten der SS. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 236—43. 3/7. [14/4.] Berlin. Chem. Abteilung des physiol. Instituts.) SIEGFRIED.

A. B. Griffiths, *Das Coleopterin, ein roter Farbstoff in den Flügeldecken einiger Coleopteren.* Aus den Flügeldecken folgender Coleopteren: Pyrochroa coccinea, Lina populi und Coccinella septempunctata wurde ein identisches Pigment von der Zus. $C_7H_5NO_5$ in folgender Weise isoliert: Die Flügeldecken wurden mit A. und Ä. behandelt, Lsg. zur Trockne verdampft, Verdampfungsrückstand in A. gel. u. wieder zur Trockne verdampft. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Das Pigment ist eine rote, amorphe Substanz, l. in A., Ä., CS_2 und Eg., wird durch das Licht entfärbt und zeigt im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1460—61. [21/6.*].) HESSE.

Arthur Schlossmann, *Über Eselsmilch.* Die Eselsmilch sieht weifs aus mit einem Stich ins Bläuliche, schmeckt wie verd. Kuhmilch fadsüfslich. Ein Kubikzentimeter erfordert zur Neutralisation bei Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator 0,06 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefels., bei Benutzung von Dimethylorange, resp. Lackmustinktur 0,404 ccm. D. 1,033, Trockensubstanz 11,15%, Asche 0,399%, Zucker 4,94%, Gesamtstickstoff 0,2170—0,2688%, 86% des Gesamt-N-Gehaltes kommen auf Eiweifs, dies besteht zu $^3/_4$ aus Caseïn, zu $^1/_4$ aus Albumin. Gehalt an *Phosphorfleischsäure*

0,1205 %, an Fett 0,15—0,6 %. Somit unterscheidet sich die Eselsmilch wesentlich von der Frauenmilch in der Zus., vor allem durch den sehr geringen Fettgehalt. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 258—64. 3/7. [20/4.] Dresden. Lab. f. organ. Chemie an d. techn. Hochschule.) SIEGFRIED.

Ad. Oswald, *Über den Jodgehalt der Schilddrüsen.* Nach den Unterss. von BAUMANN (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 1; C. **96**. II. 49) hat man einen Zusammenhang zwischen Jodgehalt und dem endemischen Vorkommen von Kröpfen in bestimmten Gegenden anzunehmen; so fand BAUMANN in den Schilddrüsen aus der Nähe Freiburgs, wo der Kropf endemisch auftritt, durchschnittlich wesentlich geringere Mengen Jod, als in denen aus Hamburg u. Berlin. Vf. hat in einer grofsen Anzahl menschlicher Schilddrüsen das Jod bestimmt und findet, dafs der absolute Jodgehalt der Schilddrüsen in der Schweiz, wo Kröpfe stark endemisch sind, bedeutend höher ist, als in den kropffreien Orten Berlin u. Hamburg. Hingegen ist das Trockengewicht der Schilddrüsen in der Schweiz höher als in Deutschland. Im Durchschnitt wurde für das Trockengewicht der Drüse in der Schweiz 9,76 g, für den Jodgehalt 9,23 mg gefunden. — Mit dem Jodgehalt der Schilddrüsen gingen die Mengen des Kolloides parallel, so dafs ein Zusammenhang zwischen Jodothyrin und Kolloid zu bestehen scheint. Vf. schliefst hieraus, dafs das Kolloid als Sekret der Drüse aufzufassen ist, und dafs diese die wirksame Substanz der Drüse enthält. Einen gleichen Zusammenhang zwischen Jodgehalt und Kolloidgehalt konnte Vf. bei den Schilddrüsen von Schafen und Kälbern nachweisen.

Die Bestimmung des Jodes geschah nach der von BAUMANN benutzten Methode mit der Abänderung, dafs die Natronschmelze nicht im Silbertiegel, sondern im Nickeltiegel vorgenommen wurde. Bei dem Schmelzen im Silbertiegel traten kleine Jodverluste (etwa 0,15 mg Jod) auf. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 265—310. 3/7. [23/4.] Freiburg i. Br. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

George H. F. Nuttall und **H. Thierfelder**, *Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal. (III. Mitteilung.) Versuche an Hühnern.* Vff. haben früher (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 109; C. **96**. I. 118, und Ztschr. physiol. Ch. **22**. 92; C. **96**. II. 50) gezeigt, dafs Meerschweinchen ohne Anwesenheit von Bakterien im Darm leben können. Für diese Verss. schienen Hühner viel geeigneter als Meerschweinchen zu sein, da sie innerhalb des App. selbst auskriechen und selbst fressen konnten. Während frisch ausgekrochene Hühnchen völlig bakterienfrei gefunden wurden, ergab sich, dafs die Eischalen Bakterien enthielten, so dafs die beabsichtigten Verss. sich als unausführbar erwiesen. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 231—35. 3/7. [14/4.]. Berlin. Chem. Abt. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

W. Lindemann, *Über die Löslichkeitsverhältnisse des Paracaseïns im künstlichen Magensafte.* Das Paracaseïn wird etwas schwerer verdaut, als das Caseïn; hierbei ist ebenso wie bei der Verdauung des Caseïns die Menge der Verdauungsflüssigkeit von Bedeutung; von dem Paracaseïn waren bei einem Verhältnis des Paracaseïns zur Verdauungsflüssigkeit von 1 : 300 nach 46 Stdn. 4,53 % des Paracaseïns ungelöst. bei einem Verhältnis von 1 : 555 nur 0,12 % nach 27 Stdn. (VIRCHOW's Arch. **149**. 51—65. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Th. Pfeiffer, Wilh. Eber, K. Götze und **O. Müller**, *Beitrag zur Frage über die Bildung der Hippursäure im tierischen Organismus.* Die Verss. von GÖTZE und PFEIFFER (Landw. Vers.-Stat. **47**. 59) haben es wahrscheinlich gemacht, dafs die Pentosen in Beziehung zur Hippurs. im tierischen Organismus stehen. Im allgemeinen sieht man die Entstehung der Hippurs., d. h. der zur B. dieser nötigen Benzoës., als abhängig von der Darmfäulnis und dem Gehalte des Futters an

aromatischen Verbb. an. Es wird aber bei Verfütterung desselben Futters, als bei Ggw. derselben Mengen aromatischer Substanzen, die Hippursäureausscheidung stark herabgesetzt, wenn gleichzeitig gröfsere Eiweifsmengen, wie Conglutin oder Fleischmehl, gefüttert werden. — Die an einem 10jährigen Pferde ausgeführten Verss. ergaben, dafs Chinin die Hippursäureausscheidung wesentlich herabsetzt, während die Darmfäulnis, beurteilt nach dem Gehalte des Harnes an Ätherschwefelss., nicht verringert war. Da der Harn nicht reicher an Benzoës. war, ist die verminderte Hippursäureausscheidung nicht auf eine durch das Chinin bewirkte Schwächung der Nierenfunktion, Hippurs. aus Glykokoll und Benzoës. zu bilden, zurückzuführen. Es mufs die B. eines des beiden Komponenten infolge einer Verminderung anderer Zersetzungsvorgänge als der Darmfäulnis oder von veränderten Stoffwechselvorgängen nach der Darmresorption gestört sein. Nach Eingabe von Calomel war die Hippursäureausscheidung wesentlich mehr vermindert, als die Ausscheidung der Ätherschwefelss. Deshalb schliefsen Vff., dafs die Darmfäulnis unmöglich die einzige Quelle der Hippurs. sein könne. — Nach Verfütterung von Kirschgummi stieg der Gehalt des Harnes an Hippurs., wenn auch nicht bedeutend. Vff. halten zwar die Frage nach der B. der Hippurs. bei Pflanzenfressern nicht für gelöst, glauben aber, dafs die Pentosen auf die Hippursäurebildung von erheblichem Einflufs sind.

In einer Nachschrift teilt PFEIFFER mit, dafs neue, noch nicht abgeschlossene Versuchsreihen darauf hindeuten, dafs die Pentosen nicht allein ausschlaggebend auf die Hippursäurebildung der Pflanzenfresser einwirken, sondern dafs noch ein anderer Faktor in Frage kommt. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 97—144. 14/6. Jena. Landw. Vers.-Stat. und agrikulturchem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

A. Antheaume und **A. Mouneyrat**, *Über Lokalisation des Morphins im Organismus.* Ein 42jähriger Morphinist, der früher täglich 4 g, zuletzt 2 g Morphium genommen hatte, hatte seit 14 Tagen keine Morphiuminjektion mehr erhalten, als er starb. Die Unters. des Gehirnes, der Leber u. der Nieren ergab das Vorhandensein von Morphium in diesen Organen. Am meisten Morphium wurde in der Leber gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1475—76. [21/6.].) SIEGFRIED.

Pio Marfori, *Über die biologische Wirkung des Cotarnins.* Das Cotarnin unterscheidet sich vom Hydrastinin nur dadurch, dafs es an Stelle eines Wasserstoffatoms die Gruppe OCH_3 enthält und könnte demnach der letzteren Verb. ähnlich wirken. GOTTSCHALK hat auch neuerdings blutstillende Eigenschaften beim Cotarnin entdeckt, und dasselbe ist in der Folge unter dem Namen *Stypticin* in den Handel gekommen. Vf. will nun untersuchen, ob die blutstillenden Eigenschaften des Cotarnins die Folge eines ähnlichen Vorganges sind wie die Wirkung des Hydrastinins, d. i. die Folge von vasokonstriktiven Eigenschaften. — Durch Vers. an Fröschen, Meerschweinchen, Hunden und Kaninchen kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Das Stypticin veranlafst zuerst eine Erregung des Zentralnervensystems und dann eine allgemeine Paralyse. Der Tod tritt durch respiratorische Paralyse ein. Demnach zeigt das Cotarnin im allgemeinen dieselbe Wirkung wie seine Muttersubstanz, das Narkotin, auch schwache hypnotische Eigenschaften kommen beiden Verbb. zu. Kleine Dosen des Cotarnins haben keinen Einflufs auf die Körpertemperatur. Die tödliche Dosis beträgt bei Meerschweinchen und Kaninchen 0,4—0,5 g für das Kilogramm Körpergewicht. Vf. untersucht des Näheren die Einw. des Cotarnins auf den Arteriendruck und auf die Visceralgefäfse und kommt zu dem Schlufs, dafs dem Stypticin keine vasokonstriktiven Eigenschaften zu kommen, welche seine blutstillenden Fähigkeiten erklären würden. Eigene Vers. mit Blut ergaben, dafs dem Stypticin auch nicht die Eigenschaft zugeschrieben werden kann, dafs Gerinnen des Blutes zu begünstigen. (Annali Chim. Farm. **25**. 241—51. Juni. Cagliari Univ.-Labor. für Pharmakol.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gabriel Bertrand, *Über die Mitwirkung des Mangans bei den durch die Lakkase bewirkten Oxydationen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 619—24. 20/6. — C. **97**. II. 47.)
HESSE.

Th. Bokorny, *Notizen über die fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen* (Forts. von S. 136). $KMnO_4$ in 0,1%ig. Lsg. tötet binnen einer Stunde Cladophora, Spirogyra, Infusorien etc. unter Braunfärbung des Plasmas; in 0,01%ig. Lsg. starben die Algen binnen 36 Stdn. ab, Infusorien blieben lebendig. Bei Verdünnung 1 : 100 000 scheint die Giftwirkung aufzuhören, bei 1 : 50 000 trat nach 6 Stdn. schwache Wirkung ein. Durch 0,002% wurde Fäulnis verhütet, durch 0,001% verzögert. $KMnO_4$ darf somit zu den stärksten Antiseptica gerechnet werden. — SO_2 wirkt zu 1,25 g in 1 l binnen 15 Min. tötend auf Sprofs- u. Schimmelpilze (LINOSSIER); 0,25—0,3% in der Luft tötet Kaninchen binnen 4 Stdn., Mäuse zu 0,08% in 20 Min. (OGATA). In 0,1%ig. Lsg. starben Spirogyra, Zygnema, Infusorien binnen 2 Stdn., in 0,01%iger binnen einigen Tagen. 0,01% wirkt in Lsg. noch fäulniswidrig. Die neutralen Salze von SO_2 sind weit weniger giftig als die sauren. — SeO_2 in 1%ig. Lsg. tötete Spirogyra, Zygnema binnen 3 Stdn., in 0,01%ig. blieben diese Organismen bis 3 Tage lebend. 0,1%ige Lsg. beeinträchtigt Fäulnisbakterien nicht. In neutraler Lsg. wirkt SeO_2 nur als sehr schwaches Gift. — Cl-Lsg., 1 : 10 000, tötet Algen u. Infusorien binnen einer Stunde unter Bleichung und Kontraktion des Zellinhaltes. 1 : 100 000 wirkt ebenfalls noch abtötend. — In Br-Lsg., 1 : 10 000, sterben Algen, Infusorien, Diatomeen binnen einer Stunde, 1 : 50 000 war unwirksam. — J, 1 : 10 000, wirkt abtötend auf Algen und Infusorien, bei 1 : 100 000 blieben stärkere Algenäste nach 24 Stunden noch am Leben. Hefe wird durch Cl und J bei 1 : 10 000 getötet; Br, 1 : 10 000, unterdrückt weder Wachstum, noch Gärthätigkeit, Cl desgl. bei 1 : 50 000. Fäulnisbakterien werden durch Cl, 1 : 100 000, nicht mehr beeinflufst.

Die Silbersalze wirkten von all den geprüften Substanzen demnach bei weitem am stärksten. (Z. angew. Ch. **1897**. 364—66. 15/6.) SCHMITZ-DUMONT.

B. Krönig und **Th. Paul**, *Die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfektion.* Vff. hatten sich die Aufgabe gestellt, unter Zugrundelegung der neueren Anschauungen über den Zustand der Stoffe in Lsgg. nach den Arbeiten VAN'T HOFF's, OSTWALD's, ARRHENIUS', NERNST's und anderer die Desinfektionsmittel in ihrem Verhalten zu Bakterien zu prüfen. Die Ergebnisse dieser sehr eingehenden und umfangreichen Unterss. führten zu folgenden Schlufsfolgerungen:

Vergleichende Unterss. über die Giftwirkung verschiedener Stoffe müssen mit „äquimolekularen“ Mengen angestellt werden; die als Testobjekt dienenden Bakterien müssen die gleiche Widerstandsfähigkeit besitzen, ihre Anzahl mufs bei den zu vergleichenden Verss. die gleiche sein; ferner müssen sie in die desinfizierenden Lsgg. hineingebracht werden, ohne dafs etwas von dem Nährsubstrat, auf dem sie gezüchtet sind, mit übertragen wird. Als weitere Versuchsbedingungen gelten: gleiche Temperatur der Desinfektionslsgg., Befreiung der Bakterien von den Desinfektionsmitteln nach Einw. der letzteren, Übertragung auf gleiche Mengen desselben günstigen Nährbodens bei gleicher Temperatur (Optimum derselben) und Feststellung der noch vermehrungsfähig gebliebenen Bakterien.

Bei Beobachtung dieser Bedingungen zeigte es sich, dafs die Desinfektionswirkung von Metallsalzlsgg. nicht allein von der Konzentration des in Lsg. befindlichen Metalls abhing, sondern von den spezifischen Eigenschaften der Salze u. des Lösungsmittels. Lsgg. von Metallsalzen, in denen das Metall Bestandteil eines komplexen Ions und demnach die Konzentration der Metallionen sehr gering ist, desin-

fizierten außerordentlich wenig. In A., Ä. und ähnlichen Lösungsmitteln sind die Metallsalze außerordentlich wenig dissociiert, und demgemäß ist auch ihre Wirkung auf Bakterien nur gering. Die Wirkung eines Metallsalzes hängt aber nicht nur von der spezifischen Wirkung des Metallions, sondern auch von der des Anions, bezw. des nicht dissociierten Anteils ab. Die Halogenverbb. des Hg, (inkl. der des Rhodans und Cyans) wirken nach Maßgabe ihres Dissociationsgrades. Die Wirkung wss. Lsgg. von $HgCl_2$ wird durch Zusatz von Metallhalogenverbb. und von HCl herabgesetzt; es ist wahrscheinlich, daß diese Verminderung der Desinfektionskraft auf einer Rückdrängung der elektrolytischen Dissociation beruht. Wss. Lsgg. von Mercurinitrat, -sulfat und -acetat nehmen an desinfizierender Wirkung durch mäßigen NaCl-Zusatz wesentlich zu. Die SS. desinfizieren im allgemeinen im Verhältnis ihres elektrolytischen Dissociationsgrades, d. h. entsprechend der Konzentration der in der Lsg. enthaltenen Wasserstoffionen. Den Anionen, bezw. den nicht dissociierten Molekülen der Flußs., Salpeters. und Trichloressigs. kommt eine spezifische Giftwirkung zu; letztere tritt mit steigender Verdünnung zurück, gegenüber der Giftwirkung der Wasserstoffionen. Die Basen KHO, NaHO, LiOH, NH_4OH desinfizieren im Verhältnis ihres Dissociationsgrades, d. h. entsprechend der Konzentration der in Lsg. enthaltenen HO-Ionen.

Die H-Ionen sind für Milzbrandsporen und in höherem Grade für den Staphylococcus pyog. aureus ein stärkeres Gift als die Hydroxylionen bei gleicher Konzentration. Die Desinfektionswirkung von Cl, Br, J nimmt entsprechend ihrem sonstigen chemischen Verhalten mit steigendem At-Gewicht ab. — Die Oxydationsmittel HNO_3, Dichroms., $HClO_3$, HSO_4, $HMnO_4$ wirken entsprechend ihrer Stellung in der für Oxydationsmittel auf Grund ihres elektrischen Verhaltens aufgestellten Reihe. Das Chlor paßt sich dieser Reihenfolge nicht an, sondern übt eine sehr starke spezifische Wirkung aus. Die Desinfektionswirkung verschiedener Oxydationsmittel wird durch Zusatz von Halogenwasserstoffss. (z. B. $KMnO_4 + HCl$) bedeutend gesteigert.

Die Angaben SCHEURLEN's (Münch. med. Wchschr. **44**. 81; C. **97**. I. 505), daß Phenollsgg. durch Zusatz von Salzen besser desinfizieren, konnten Vff. bestätigen, jedoch ließ sich eine einwandsfreie Erklärung für die Erscheinung nach den bisher angestellten Verss. noch nicht geben. Die bekannte Thatsache, daß die in absol. A., Methylalkohol und Ä. gelösten Körper fast ohne jede Wirkung auf Milzbrandsporen sind, wurde von Vff. von neuem bestätigt. Durch Zusatz von A., Methylalkohol, Aceton läßt sich die Desinfektionskraft wss. Lsgg. von $AgNO_3$ und $HgCl_2$ wesentlich steigern, diejenige von wss. Lsgg. von Phenol und Formaldehyd nimmt mit jedem Zusatz von A. und Methylalkohol ab. In Bouillon, Gelatine, Körperfll. u. s. w. oder in wss. Lsgg., denen derartige Fll. zugesetzt sind, ist die desinfizierende Wirkung der Metallsalze im allgemeinen geringer, als in rein wss. Lsgg. Wahrscheinlich beruht diese Verringerung auf einer Verminderung der Konzentration der Metallionen in der Lsg. Aus der baktericiden Kraft eines Stoffes einen Schluß auf seine entwicklungshemmende Wirkung zu ziehen, ist unzulässig. Wahrscheinlich spielt bei der Entwickelungshemmung der elektrolytische Dissociationsgrad der Metallsalze eine geringe Rolle, und kommt es hierbei nur auf die Konzentration des Metalls in der Nährlsg. an. Zwischen Konzentration und Giftwirkung der $HgCl_2$-Lsgg. bestehen gewisse allgemeine Gesetzmäßigkeiten, und es ist nicht unmöglich, daß sich ähnliche Beziehungen auch bei Lsgg. anderer Stoffe werden finden lassen. Die Giftwirkung der Metallsalze auf lebende Pflanzenzellen steht in gewissen Beziehungen zum elektrolytischen Dissociationsgrad. (Z. Hyg. **25**. 1—112. 8/7. Bakter. Lab. der Frauenklinik und physik.-chem. Lab. der Univ. Leipzig.) PROSKAUER.

J. T. Wood und **W. H. Willcox**, *Über eine Reinkultur eines Bacillus, der*

Kleieaufgüsse vergärt. Die Vff. haben (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 422; C. **93**. II. 214) früher festgestellt, daſs ein als Bacterium Furfuris bezeichneter Mikroorganismus die Hauptrolle bei der zum Schwellen der Blöſsen verwendeten Kleiegärung spielt. Durch Plattenkulturen auf einer Glucose enthaltenden Gelatine wurde festgestellt, daſs zwei Organismen symbiotisch bei der Kleiegärung wirken. Die mikroskopischen Bilder der Kulturen werden mitgeteilt. Wenn beide Organismen α und β zusammen einwirken, entsteht mehr Milchs., als wenn nur der Organismus α in Thätigkeit tritt. Die SS. entstehen in folgendem Verhältnis:

	Gärung im Betriebe	Gärung durch α u. β	Gärung durch α	Gärung durch α
Ameisensäure	2,8	0,8	11,8	16,0
Essigsäure	22,5	16,4	27,9	22,7
Buttersäure	1,2	4,5	3,5	0,9
Milchsäure	73,5	78,3	56,7	16,2

Die Essigs. scheint direkt aus der Dextrose entstanden zu sein, da A. nicht nachweisbar war. Bei der Gärung treten im Mittel auf: 49,9% CO_2, 1,8% Sauerstoff, 34,8% Wasserstoff, 13,5% Stickstoff. Nimmt man an, daſs der Sauerstoff und ein entsprechender Teil des Stickstoffes aus der Luft stammen, so ergiebt sich in verschiedenen Verss. für das Verhältnis des Restes des Stickstoffes zum Wasserstoff der konstante Wert 84 : 16. Es findet also eine Entw. von elementarem Stickstoff durch die Organismen statt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 510—14. 30/6. Nottingham Section [26/5.*].) Bodländer.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. E. Barlow, *Huronitvorkommnisse.* Die Mitglieder der canadischen geologischen Landesuntersuchung haben den zuerst porphyrisch in einem Diabasgeschiebe von den Ufern des Drummond Island im Huronsee aufgefundenen Huronit in anderen Diabasen entdeckt u. als sehr basischen, mehr oder weniger in Saussurit umgewandelten Plagioklas erkannt. 1. Wenig veränderter Krystall aus Olivindiabas, Bear Island, Lake Temangi, Ontario, Analytiker Harrington, D. 2,679. 2. Gelblichgrüner „Huronit“ in einem verwitterten Diabas von Pogamasing Station, Canadian Pacific R. R., Ontario, Analytiker Evans, D. 2,814.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Verlust
1.	54,19	28,42	0,77	0,41	Spur	10,47	0,52	4,47	0,63	0,59
2.	47,07	32,49	0,97	—	—	13,30	0,22	2,03	2,88	2,72.

(Ottawa Naturalist. **9**. 25—47; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 430—31. Ref. Bayley.) Hazard.

A. G. Högbom, *Beryll als Neubildung in einer Pseudomorphose nach Beryll.* Eine ca. 25 cm lange, 10 cm dicke sechsseitige Säule — ein regelloses Aggregat von Beryllkrystallen, daneben Chlorit, Kaolin, vielleicht auch Muscovit — stellt augenscheinlich eine Pseudomorphose nach Beryll dar und enthält Hohlräume mit angeschossenen gröſseren, strohgelben u. kleineren wasserhellen Beryllkrystallen. Im Inneren haben diese letzteren Krystalle nadel- bis stabförmige Hohlräume mit Fl. und Gasblasen. Einzelne Räume führen zwei verschiedene Fll., von denen die eine durch starke Lichtbrechung auffällt u. bei über 30° sich verflüchtigt (? Kohlenwasserstoff). Lundell erhielt die unten angegebene Zus. bei D. 2,6. Der Glühverlust rührt zumeist von den Flüssigkeitseinschlüssen her. Höchstwahrscheinlich hat sich der groſse Beryll in Substanzen umgewandelt, aus denen sich wieder Beryll neu bildete.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	Glühverl.	Summe
65,14	21,72	Spur	11,55	0,32	0,30	Spur	1,64	100,67.

(Geologiska Föreningensi Stockholm Förhandlingar **17**. 413. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 431. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

A. H. Chester, *Caswellit, ein umgewandelter Biotit von Franklin Furnace.* Eruptive Granitgänge durchbrechen bei Franklin Furnace die Kalkschichten mit den darin eingeschlossenen Zinkerzgängen, indem sie in diesen letzteren viele Kontaktmineralien hervorbringen. Auf den Halden der Trotter Mine findet man einen dunkelroten Manganbiotit zusammen mit Polyadelphit u. mit dicken Platten u. Schuppen eines neuen, Caswellit genannten Glimmerminerales, welches im Aussehen dem Clintonit gleicht. Es ist kupferrot, hat D. 3,54, Härte 2,5—3 nach MOHS, bricht schwach doppelt und ist nicht pleochroitisch. Wahrscheinlich stellt es den oben erwähnten Manganbiotit in zers. Zustande dar, der neben dem MnK und viel Mg, aber kein oder wenig Ca enthält. Die Sauerstoffverhältnisse ergeben keine wahrscheinliche Formel.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
38,74	6,85	6,58	15,95	22,30	5,52	4,64	100,58.

(Annual Report of the State Geologist for 1895. Geol. Survey of New-Jersey 37—40; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 434. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

F. Loewinson-Lessing, *Notiz über den Pyrophyllit von Pyschminsk (Beresowsk) im Ural.* HERMANN's Analyse schien auf die Formel $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ zu führen, während alle anderen Pyrophyllite $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ergaben. Vf. stellte fest, daſs hier ein Gemenge vorliegt. Die erste Portion ist wahrer Pyrophyllit, $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ oder genauer $3H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 12SiO_2$ (1.); die zweite Portion ist eine in der Hauptsache nach der Formel $3RO \cdot 8H_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ zusammengesetzte Substanz, die der Vf. Pseudopyrophyllit genannt hat (2.), u. wo RO zum gröſsten Teil MgO mit wenig CaO u. FeO ist. 3 Tle. Pyrophyllit u. 1 Tl. Pseudopyrophyllit (3.) geben auſser der veränderlichen Menge MgO u. H_2O sehr genau die von HERMANN gefundene Zus. (4.). Beide Mineralien sind rhombisch, farblos oder grünlich mit vollkommenem Blätterbruch nach (010). Der Pyrophyllit hat negative, der Pseudopyrophyllit positive Doppelbrechung.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe	D.
1.	64,94	29,22	—	—	0,16	0,67	5,90	100,89	2,782
2.	43,68	32,60	3,13	0,30	9,08	0,59	11,52	100,90	2,687
3.	59,63	30,92		—	2,66	—	7,17	100,38	2,758
4.	59,79	29,46	1,80	—	4,00	—	5,62	100,67	—

(Ber. der Russ. Kais. mineralog. Gesellsch. **1895**. 283—86; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 435—36. Ref. BAUER.) HAZARD.

H. Sjögren, *Über die Zusammensetzung und Krystallform des Caryinits von Långban.* Das Mineral wurde zum ersten Male frisch u. rein gefunden, indem es Sprünge in einem Gemenge von Schefferit, Rhodonit u. Hedyphan ausfüllt. Es sieht nuſsbraun aus, ist fast durchsichtig, hat Fettglanz, Härte 4, D. 4,29, krystallisiert rhombisch (0,86165 : 1 : ?) u. besitzt positive Doppelbrechung. Je nachdem man nun H_2O an die S. oder an die Basis gebunden erachtet, wird man auf die Formel $R_{10}As_6O_{25}$ oder auf $R_3As_2O_8$, worin R^{II} z. T. durch $2(R^{II}OH)$ ersetzt ist, geführt. Analyse von MAUZELIUS.

As_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	PbO	FeO	MnO	MgO	BaO
49,78	0,19	Spur	9,21	0,54	18,66	3,09	1,03

CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Cl	Summe
12,12	0,37	5,16	0,53	Spur	100,68.

(Bulletin of the geol. Institution of the University of Upsala **2**. Part. 1. Nr. 3. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 445—46. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

H. Sjögren, *Über Sodaberzeliit von Långban.* Ein orangegelbes bis feuerrotes, meist derbes, z. T. aber auch in den Formen 202, oder 202 mit ∞ 0 auftretendes Mineral von Långban erwies sich als natronreicher Berzeliit und wird deshalb Sodaberzeliit genannt. Derselbe wird von einem dunkelbraunen, feinschuppigen Glimmermineral begleitet, zeigt Wachsglanz, muscheligen Bruch, Härte 4—4,5 u. ist isotrop. MAUZELIUS erhielt von reinem Material bei D. 4,21 die unten angegebene Zus., je nachdem das W. an die S. oder an die Basen gebunden angenommen wird, erhält man $R_{10}As_6O_{25}$ oder $R_3As_2O_8$, worin RO z. T. durch $2(R^{II}OH)$ ersetzt ist. Die Zus. ist also der des Caryinits ähnlich, nur enthält dieser viel Blei.

As_2O_5	Sb_2O_5	V_2O_5	Cl	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
52,90	Spur	0,24	Spur	0,38	21,41	18,34	0,72	0,09	5,05	0,40.

(Bulletin of the geolog. Institution of the University of Upsala **2**. Part. 1. Nr. 3. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 447. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

H. Sjögren, *Långbanit von der Sjögrube.* Das Mineral füllt hier in Form blätteriger MM. Adern von 0,01 m Dicke in einem Gemisch von Rhodonit, Manganophyll, Braunit und Calcit aus, bildet aber auch Körner mit undeutlich hexagonalem Umriſs. D. 4,60. MAUZELIUS konnte zu der unten angegebenen Analyse leidlich reines Material verwenden. Man kann danach den Långbanit als eine Mischung ansehen von $m\,Sb_2O_3 + n\,Fe_2O_3 + p\,R^{II}R^{IV}O_3$, worin $R^{II} = (Mn, Ca, Mg)$, $R^{IV} = (Mn, Si)$, $m:n:p = 87:177:1000$. Die empirische Formel würde sein Sb_2O_3, $9\,Mn_2O_3$, $5\,MnSiO_3$, wobei Mn_2O_3 z. T. durch Fe_2O_3, $MnSiO_3$, z. T. durch $CaSiO_3$ u. $MgSiO_3$ ersetzt ist. Das Mineral sieht schwarz aus, Härte 6,5, Strich braunrot.

Sb_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MnO_2	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	O
12,51	13,98	12,82	24,36	32,22	2,40	1,11	0,52	99,92	3,09.

(Bulletin of the geol. Institution of the University of Upsala **2**. Part. 1. Nr. 3. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 447—48. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

C. W. Hayes, *Beauxit in Georgia und Alabama.* Das Mineral findet sich mit konkretionärer Struktur in dichten, wohl begrenzten Einlagerungen u. MM. Es bildet in einer M. von der Textur u. Zus. des Halloysits verschieden groſse, konzentrisch schalige Knollen. In Vergesellschaftung erscheinen oft noch Gibbsit u. Kaolin. Der erstere überzieht die Wände von Hohlräumen im Beauxit, u. der letztere umschlieſst in der Form von Thon die Beauxitknollen u. durchzieht sie aderförmig. Der Thon soll von einer Reihe kalkiger Thonschichten geliefert worden sein, die das Beauxitlager unterteufen u. von diesem durch eine Dolomitlage getrennt werden. W., das durch Klüfte in den Dolomit drang, gelangte in die darunter befindlichen Thone. Der darin eingeschlossene Schwefelkies wurde oxydiert, es bildete sich Schwefels., die den Thon angriff u. Kalialaun, sowie Thonerdesulfate bildete. Wenn diese durch den Dolomit hindurchdrangen, wurde $CaCO_3$ aufgel., dieser reagierte auf die Sulfate u. fällte Thonerde aus. Letztere wurde nach der Oberfläche geführt, nahm während des Transportes Kugelform an u. erhielt durch Auflagerung neuer MM. konzentrisch schaligen Aufbau. Diese kleinen u. groſsen Konkretionen wurden nach Vf. rings um die Mündung von Quellen oder Geysirs auf der Erdoberfläche abgelagert und durch eine Mischung von Kiesels. und Thonerde cementiert, so daſs nun der beauxitische

Thon entstand. (16. Annual Report U. St. Geol. Surv., III and IV Washin
Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 453—54. Ref. BAYLEY).

V. J. Bourdakoff u. **J. M. Hendrikoff.** *Das Platin im Bezirk G (Kouchra und historischer Abriſs über die Entwicklung der Platinin Ruſsland.* Das Platin wurde im Jahre 1819 im Hüttenbezirk von W 1824 im Bezirk von Nischne Turinsk als Hauptmetall mit wenig Gold Hüttendistrikt von Nischne Tagil als Hauptmetall entdeckt. Die Platin im Fluſsgebiet des Iss wurde bis zum Jahre 1870 nicht weiter ausgenutz im Gebiet des Wissim in den Besitzungen der Demidows in Nischne Ta heutigen Tage verwertet, daher rührt der Glaube, das Platin finde sich bloſ abhang des Ural, an Zuflüssen (Wissim und Martjan) der Tschussowaja. Vf. beschriebenen Wäschen liegen — seit 1870 im Betrieb und bisher nicht einheitlichen Besitzverhältnisse wenig bekannt — am Ostabhang d Fluſsgebiet des Iss, der sich in die Tura und weiter in den Jatisch e diesem Teil des Ural herrschen Diorit, Dioritporphyr, Augit- u. Uralitpor litgabbro und Hornblendegesteine vor. Begleiter der platinführenden Sa Zersetzungsprod. der genannten Gesteine. Auch im unzersetzten Gestein STRANZEW neuerdings das Platin in mikroskopischer Verteilung nachgewies hier vielleicht die Technik einmal einsetzen kann. So findet sich das Pla biet des Iss am Ostabhang u. in dem des Wissim am Westabhang des U aber anderwärts auf der Erde bisher als Begleiter des Goldes nur in ge Mengen nachgewiesen werden. Was die Ausbeute anlangt, so berichten di aus 34087728 Zentner platinführendem Erdreich (Lehm und Sand) 8434,1 gewonnen wurden, so daſs auf die Tonne beinahe 5 g kommen. Der Preis ist auſserordentlichen Schwankungen unterworfen (scheinbar unter Einw auftretender Konkurrenz), so erhielten die Besitzer der in Rede stehenden fangs 97,56 Rubel für das Kilogramm, dieser Preis stieg 1890 auf 731,1 betrug noch 1892 408,54 Rubel. Das einzige Handelshaus, welches das Vertrieb hat, ist JOHNSON-MATTHEY in London. (Bull. de la soc. ouralie teurs des sciences naturelles. **14**. livr. 5; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 477 TRAUTSCHOLD.)

G. P. Czernik, *Über die Natur der Gase, ausgeschieden aus zwei Ceri kaukasischer Provenienz.* Aus dem einen von denselben, das etwas Ur wurde durch Glühen oder Behandeln mit H_2SO_4 und $KHSO_4$ 0,4% Argo anderen (einer sehr aschereichen Steinkohle) 1,1% Helium gewonnen. (J phys.-chem. Ges. **29**. 215. [6/3.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.)

E. Weinschenk, *Über den Graphitkohlenstoff und die gegenseitigen B zwischen Graphit, Graphitit und Graphitoid.* Vf. übt eine Kritik an der Zeit für notwendig befundenen Unterscheidung verschiedener Graphitvari seinen Ausführungen und Unterss. sei folgendes hervorgehoben: Den Anla und Graphitit zu trennen, bot die Beobachtung, daſs die dem ersteren zu Vorkommnisse sich nach längerem Erhitzen mit einer energisch oxydie (rauchender Salpeters.) plötzlich auſserordentlich stark wurmartig aufbl gegenüber läſst sich konstatieren, daſs die Graphite gewöhnlich dünntafel aufgeblättert sind, während die Graphitite meist kompakte Linsen winziger darstellen. Hiernach liegt die Vermutung nahe, daſs die sog. Graphite k Spaltrissen viel von der Fl. aufsaugen, und daſs dann durch ihre Zers. z und die Verdampfung der Fl. die Möglichkeit gegeben wird, die feinen weichen Materials energisch aufzublähen. Es liegt also keine besondere pierung vor, sonders nur eine verschieden kompakte Beschaffenheit. Mor

obachtung, daſs durch Zers. einer Kohlenstoffverb. oder durch Konzentration dampfförmigen Kohlenstoffs entstehender Graphit sich nicht aufbläht, aber durch Lösen in einem geschmolzenen oder erweichenden Metall leicht in sich aufblähenden umgewandelt werden kann, erklärt sich in der nämlichen Weise, indem der Graphit bei den ersten Prozessen winzige Individuen bildet oder kompakt erscheint, aus schmelzflüssigem Metall aber sich groſsblätterig abscheidet. Die Graphits. weiter, jene eigentümliche, H und O enthaltende Kohlenstoffverb., besteht aus goldgelben Blättchen, welche u. Mikr. Form, Gröſse und Spaltbarkeit der ursprünglichen Graphitblättchen aufweisen, also wohl Pseudomorphosen nach diesen sind. Sie sind hexagonal, nicht rhombisch oder monoklin, wie Luzi u. a. vermuten, im übrigen höchst unbeständig und von keineswegs erwiesen einheitlicher Zus. Die Graphitits. galt bisher als amorph. doch lieſs sich jetzt konstatieren, daſs sie stets ausschlieſslich aus krystallinischen Schuppen besteht und auf das vollkommenste mit der Graphits. übereinstimmt. Denkt man an die geringe Beständigkeit der Graphitss., ferner an deren höchst unsichere Zus. u. Reinheit, so kann man aus den veröffentlichten abweichenden Analysenresultaten keineswegs auf deren Nichtidentität schlieſsen. Wird angeführt, daſs der Graphitit im schmelzenden Salpeter unter Aufleuchten verbrennt, der Graphit hingegen kein solches hervorbringt, so ist an das analoge Verhalten von Eisenfeilspänen und Eisenstücken zu erinnern. Die genaue quantitative Unters. reiner Graphite und Graphitite führte Luzi auf völlig übereinstimmende Resultate, ebenso konnte Rammelsberg hinsichtlich der D. keine Abweichungen konstatieren. Was den Glühverlust und die Verbrennung der Graphite anlangt, so lieſs sich im Platintiegel an in KOH gereinigtem Materiale konstatieren, daſs die Bestimmung des ersteren ohne allen Wert ist, und daſs jeder Graphit bereits in der Temperatur des Bunsenbrenners verbrennt. Nach alledem liegt absolut kein Grund vor, einen Graphitit vom Graphit abzutrennen. — Was den Graphitoid anlangt, den Sauer und Sandberger beschrieben haben, so stimmt seine Zus. mit der des Graphites in befriedigender Weise überein, ebenso läſst sich erweisen, daſs derselbe nicht amorph, sondern ein äuſserst fein krystallines Aggregat von Blättchen ist, kurz: alle Natur- und Kunstprodd., welche bisher als Graphit, Graphitit und Graphitoid getrennt worden sind, stellen ein und dieselbe Modifikation des Kohlenstoffs dar und sind schlechtweg als Graphit zu bezeichnen. (Z. Krystall. **28.** 291—304. 16/6. München.) Hazard.

C. Ochsenius, *Verschiedene Grade von Durchsichtigkeit an einzelnen Chlornatriumkrystallen.* Vf. lieſs sich aus einer Chlornatriumlsg. durch Verdunstung über grob zerschlagenem Sandstein Krystalle abscheiden, hierbei zeichneten sich stets einige durch eigentümliche, sternförmige Lichtreflexe aus und erwiesen sich bei genauerer Unters. entweder auf einer, auf 2 oder auch auf allen Seiten in verschiedenem Grade durchsichtig. Es wurde stets eine von den Quadratecken nach der Mitte hin sich verschmälernde Partie opak, so daſs eine an ein Ordenskreuz erinnernde Fläche sich durchsichtig entwickelte. Ebensolche Krystalle beobachtete Buschmann an altem Holze da, wo Sollachen in der Grube langsam verdunsteten. (Z. Krystall. **28.** 305—7. 16/6. Marburg.) Hazard.

L. V. Pirsson, *Pyroxen von Montana.* Der Sodalithsyenit der Square Butte, Highwood Mts., Montana, bildet in Kreide einen kleinen Lakkolithen, dessen Randpartien, der Shonkinit, sehr basisch werden u. aus Olivin, Biotit, Pyroxen, Orthoklas, Anorthoklas, Albit, Nephelin, Sodalith und Cancrinit bestehen. Der Augit des Shonkinit, der die Hälfte des Gesteines ausmacht, bildet leicht isolierbare, grünschwarze, über 1 cm lange Krystalle, die nach {100} etwas tafelig sind, und daneben {010}, {110}, {$\bar{1}$11}, gelegentlich auch {221} aufweisen. Nach (100) häufig Zwillingsbildung. Die Analyse führt auf die Formel $13Ca(Mg \cdot Fe)Si_2O_6 + 2(Na_2 \cdot R^{II})(Al \cdot Fe)_2SiO_6$:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O bei 110°
49,42	0,55	4,28	2,86	5,56	0,10	13,58	22,35	1,04	0,38	0,09.

(Bulletin, Geological Society, America **6**. 389—422. Z. Krystall. **28**. 333. 16/6. Ref. Washington.) HAZARD.

C. Viola, *Über den Aragonit von Sicilien und seine Struktur.* Vf. untersuchte die namentlich aus den tieferen Ablagerungen der Schwefelformation bei Racalmute, Cianciana, Girgenti, auf Sicilien bekannten, mit Cölestin u. schönen Schwefelkrystallen verwachsenen Aragonitkrystalle, welche, schön weifs oder bläulich, oft auch recht klar, durch Zwillingsverwachsungen ein hexagonales Aussehen erhalten. Es wurde das Axenverhältnis a : b : c = 0,608 : 1 : 0,720 ermittelt und festgestellt, dafs beim Aragonit die Molekelhaufen wie bei anderen polymorphen Substanzen die prismatische (monoklin-holoedrische) Symmetrie besitzen, während das Raumgitter dem rhombischen System entspricht. Den Pseudomorphismus recht allgemein fassend, kann man sagen: Der Aragonit besteht aus einem Aggregat von monoklinen, gleich orientierten Teilchen, die nach einem rhombischen Skelett angeordnet sind. Aus dieser Anordnung der Molekelhaufen geht natürlich hervor, dafs die schiefe und geneigte Dispersion der optischen Axen Null sein mufs. Die Symmetrieebene des Aragonits ist parallel zur Fläche (010), und die Symmetrieaxe parallel zur Kante [010]. Deutliche Spaltbarkeit parallel zur Symmetrieebene. (Z. Krystall. **28**. 225—31. 16/6. Rom.) HAZARD.

P. C. Habert, *Neue Zeolithvorkommnisse in den Tiroler Centralalpen.* Vf. führt als Hauptergebnisse der Unters. seines wegen des Vorhandenseins in nicht-vulkanischem Gestein besonders interessanten Materiales an: 1. Es wurden im Tulferthal Chabasit (Grundrhomboeder, Zwillinge nach OR u. R-Zwillinge [!]), Heulandit (farblose, durchsichtige Krystalle, {010}, {201}, {$\bar{2}$01}, {001}, {110} und Desmin (Krystalle der gewöhnlichen Kombination); im Pitzthale Chabasit (keine R-Zwillinge), Desmin, Heulandit, Skolezit (wasserklare Nädelchen als jüngste Bildung), Apophyllit (spärlich, stets schlecht krystallisiert), Thomsonit (täuschend ähnlich wie Desmin krystallisiert und mit solchem gemischt), Prehnit (ältere Bildung, farblose, selten schwach grünliche, nach (001) tafelige Krystalle); im Stubaithale Desmin und Heulandit; im Pusterthal Chabasit und Desmin als samt und sonders neue Vorkommnisse gefunden.

2. Das Muttergestein ist im Pusterthal Quarzphyllit, an den anderen Stellen ein meistens sehr hornblendereicher Schiefer (Hornblende, Feldspat, Quarz, Biotit, accessorisch: Muscovit, Epidot, Granat, Pyrit, Titanit, Rutil).

3. Als Begleitmineralien finden sich Feldspat, Apatit und Epidot, denen gegenüber die Zeolithe als jüngere Bildungen erscheinen, ferner Calcit, der sich ungefähr gleichzeitig mit ihnen gebildet hat.

4. Die Zeolithe kommen nur im Tulferthal in primären Drusenhöhlen alter Mineralien vor. An den anderen Orten haben sie als Spaltenausfüllungen den Charakter allerjüngster, zum Teil noch in Entstehung begriffener Bildungen. Sie sind als Absatzprodd. der Bodenwässer anzusehen. (Z. Krystall. **28**. 239—63. 16/6. Innsbruck.) HAZARD.

K. Thaddéeff, *Die chemische Zusammensetzung und das spezifische Gewicht des Sulfoborits.* Zunächst wurde für das interessante Mineral von Westeregeln die D. mit Hilfe von Methylenjodid u. Zusatz von Benzol ermittelt. Es war $D^{20-21,8}$. 2,440. Für die einzelnen Krystalle schwankte die D. zwischen 2,28 und 2,445, so dafs homogenes Material nicht vorhanden war. Die Bestimmung der D. mit Hilfe von Bzl. ist nicht so einfach, als man glauben sollte, da sich dasselbe leicht verflüchtigt und aufserdem in bezug auf D. durch die geringsten Beimengungen erheblich beeinflufst wird. Die auf 4° umgerechneten Messungen ergaben D. 2,416, doch ist das oben erwähnte Mittel 2,440 als richtiger anzunehmen, da im 2. Falle zweifellos sich

bereits die Zers. bemerkbar macht. Die unten angegebene Zus. (Mittel aus 5 Analysen) führt auf ein Doppelsalz, $MgSO_4 \cdot Mg_2B_2O_5$, und in bezug auf das W. ist das Vorhandensein von $4^1/_2 H_2O$ am wahrscheinlichsten, wenigstens stimmen hiermit die Zahlen, unter der Berücksichtigung, daſs bei beginnender Zers. W. aufgenommen u. Magnesiumsulfat abgegeben wird, gut überein. Die Formel lautet demnach $MgSO_4 \cdot Mg_2B_2O_5 \cdot 4^1/_2H_2O$ oder $2MgSO_4 \cdot 2Mg_2B_2O_5 \cdot 9H_2O$ oder, wenn man von der Bors. ausgeht: $4MgHBO_3 \cdot 2MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Die Bemühungen des Vf.'s, den Sulfoborit künstlich darzustellen, waren bis jetzt vergeblich.

MgO	SO_3	B_2O_3	Fe_2O_3	Glühverl.	Verl. beim Trocknen bei 110—170°	Unl.	Summe
33,48	22,46	19,79	0,11	23,43	0,10	0,32	99,69.

(Z. Krystall. **28.** 264—75. 16/6. Aachen.) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Der Granat von den Turjinsk'schen Gruben.* Entgegen der von G. ROSE ausgesprochenen Meinung, nach welcher das Granatgestein in den TURJINSKschen Gruben ein Produkt der Metamorphose ist, kommt Vf. zu der Überzeugung, daſs dasselbe das echte Muttergestein des im übrigen unregelmäſsig verteilten, im Abbau begriffenen Kupfer- und Magnetkieses darstellt, und daſs das nämliche Augitgranatgestein ein lakkolithartig emporgestiegenes Eruptivgestein darstellt, welches in seine Decke vorspringende Ansätze besitzt. Zu letzteren gehören beispielsweise die Erzgänge des BOGOSLOWSK'schen Grubenwerkes. Die Erze haben die Tendenz, sich nach der D. aus dem Magma des Lakkolithen in zusammenhängenden Schichten auszuscheiden, so daſs im oberen Teil der Gruben fast reiner Kupferkies ansteht, während nach unten allmählich Magnetkies bis zur Unbauwürdigkeit sich beimengt. Die Lakkolithgesteine bilden insofern eine selbständige Gruppe, die Drusite, als sich ihre Mineralien schichtweise um einander lagern, es sind das Olivin, Enstatit, Hypersthen, Biotit, Augit, Granat, grüne Hornblende, Plagioklas. Manchmal dominiert einer dieser Gemengteile auffallend, ferner begann vielfach die Abscheidung des Granates, ehe die des Augites abgeschlossen war, so daſs Gemische zur Ausbildung gelangten. Eben diese Augitgranatgesteine neigen zur Metamorphosierung, wobei die Erze unverändert bleiben, dahingegen der Granat durch Epidot, der Augit durch Chlorit oder auch Hornblende vertreten wird, während Quarz und Calcit sich ausscheiden. Der Granat ist in zwei Varietäten, einer rotbraunen (I.) und einer bräunlichblaſsgrünen, resp. farblosen (II.) vorhanden. Der braune Granat bildet für sich allein ganze Berge und ist dann stets optisch normal, während der farblose fast stets anormal erscheint. Daſs keine einheitlichen Substanzen vorliegen, erhellt aus der deutlich ausgeprägten Schichtung. Was die Anomalien anlangt, so ist der Kern der Krystalle vielfach einfach brechend, und gröſsere Sektoren brechen stärker doppelt als kleinere. Aus seinen Unterss. folgert der Vf., daſs der Granat im eigentlichen Sinne des Wortes optisch anormal und die Ursache dieser Anomalie mit der äuſseren Form aufs innigste verbunden ist. Jede Abweichung vom Rhombendodekaeder, sowohl Deformation desselben, wie Kombination mit anderen Formen, kommt in der Komplizierung der optischen Verhältnisse zum Ausdruck. Indem bei der Krystallisation eine Reihe isomorpher, in der Gröſse des Molekularvolums von einander abweichender Substanzen sich schichtweise auf einander absetzen, bildet jede Schicht einen Ausgangspunkt für Dehnungskräfte, da die Molekeln durch die isomorphe Fortwachsung gezwungen sind, einen gegenüber der freien Krystallisation gröſseren oder kleineren Abstand anzunehmen; die Wirkung von Dehnungskräften aber kommt bekanntlich in der Änderung der optischen Konstanten zum Ausdruck:

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	Al_2O_3	Mn_2O_3
I.	34,98	23,77	3,33	34,06	3,32	1,22
II.	38,22	25,62	1,96	31,80	2,11	0,58

(Z. Krystall. **28.** 276—96. 16/6. Moskau.) HAZARD.

L. J. Igelström, *Gersbyit und Munkrudit, zwei neue Mineralien vom Kirchspiel Ransäter, Gouvernement Wermland, Schweden.* Der nach dem Dorfe Gersby bei Dicksberg benannte Gersbyit besitzt eine sehr schöne blaue, sehr an die des Lazuliths erinnernde Farbe, die aber stets, auch in der Durchsicht, einen Stich ins Grüne hat. Der Bruch ist quarzähnlich, das Pulver blaſs- bis tiefblau. Die bis millimetergroſsen Körnchen sitzen teils im reinen Cyanit der Damourit-Quarzitschicht (vgl. Z. Krystall. **27**. 601; C. **96**. I. 504) teils in beinahe reinem Quarzit, teils schieſslich auch in einem Gemenge von Munkforsit, Schwefelkies und Damourit. Eine Analyse blaſsblauen Materials ergab die Werte unter 1, eine solche von tiefblauem die unter 2, während die unter 3 angegebenen Werte der Formel $P_2O_5 \cdot 3RO + 3(P_2O_5 \cdot 3R_2O_3) + 17H_2O$ entsprechen. Das Mineral steht hiernach dem Lazulith und Amphithalit nahe, ist aber basischer und wasserhaltiger als jener. — Der nach dem Dorfe Munkerud unweit Dicksberg benannte Munkrudit sitzt als ganz weiſses, durchsichtiges Mineral in Drusenräumen der Gebirgsart, aber nahe der erzführenden Schicht. Wegen der stets vorhandenen Verunreinigungen mit Schwefelkies gelang die Beschaffung von reinem Analysenmaterial nicht. Die qualitative Unters. ergab Phosphors. (vielleicht 12%), sehr viel Schwefels. und Kalkerde, daneben noch Eisenoxydul. Der Munkrudit ist blättrig und krystallisiert, aber sehr schlecht; erst wasserhell, läuft er beim Liegen an der Luft gelb an, vor dem Lötrohr mit Kobaltsolution erhitzt, wird er nicht blau, SS. zersetzen ihn nicht vollständig, wohl aber wird er durch Glühen mit kohlensaurem Natrium vollständig zerlegt. Er ist wasserfrei.

	P_2O_5	Al_2O_3	FeO MnO	CaO MgO	H_2O
1.	32,26	46,68	6,66	5,33	9,07
2.	29,60	45,00	7,60	2,40	15,40
3.	28,60	46,12	10,76		14,52

(Z. Krystall. **28**. 310—12. 16/6. † in Sunnemo, Schweden.) HAZARD.

William Crookes, *Diamanten.* Eine populäre auf eigenen Anschauungen beruhende Schilderung der Diamantgruben von Kimberley in Südafrika. (Royal Institution [11/6.*]; Chem. News **75**. 301—2. 25/6.) BODLÄNDER.

L. Franck, *Untersuchung eines interessanten Hochofenerzeugnisses.* Am Gestelle und Herde eines Hochofens in Esch a. d. Alzette (Luxemburg) bildete sich ein eisengraues, teilweise krystallisiertes, teils amorphes Sublimationsprod., auf dessen Bruch man gelbglänzende Punkte von Titanverbb. erkennen konnte. In der wss. Lsg. wurden Kaliumferrocyanid und die entsprechenden Na-Salze nachgewiesen. Der in W. unl. Teil lieferte mit verd. HCl übelriechende Gasgemische, in denen Schwefel-, Arsen-, Phosphor-, Kohlenwasserstoff nachgewiesen wurde, während Sulfide, Arsenide, Phosphide und Carbide des Eisens und Mangans in Lsg. gegangen waren. Ein näheres Bestimmen der erwähnten Gase war nicht möglich. Der gut ausgewaschene Rückstand wurde teilweise zu mikroskopischen Präparaten verwendet, deren Bestandteile festgestellt und aufgezeichnet wurden, teilweise mit Salpeters. gründlich gekocht und mit W. gut ausgewaschen. Der mikroskopische Vergleich mit den früheren Aufzeichnungen ergab die in Salpeters. l. Bestandteile. Die in den salpetersauren Lsgg. vorhandenen Verbb. wurden durch den Vergleich mit chemisch reinen Prodd. zu ermitteln gesucht. Der jeweilig verbleibende Rückstand wurde fernerhin mit kochender, rauchender Salpeters., kochender Fluſss. und kochender konz. Schwefels. in der beschriebenen Weise behandelt. Auf diese Weise wurden nachgewiesen: In W. l. Ferrocyanverbb. im Krystallzustande, verschiedenartige Sulphide, Phosphide u. Arsenide, verschiedene Carbide, verschiedenartig krystallisierte SiO_2-Verbb., sieben

verschiedene Graphite, ein charakteristisches Cyanstickstofftitan mit durch Rutil verunreinigten Diamanten, verschiedenartige Kohlenstofftitanverbb., in W. und HCl l. Titanverbb., unbestimmt gebliebene Stickstoffmetalle, verschiedene Siliciumcarbide, Diamant. Vf. schliefst daraus folgendes: Das Sublimationsprod. hat sich bei hoher Temperatur unter Druck allmählich abgesondert. Kiesels. läfst sich im Hochofen als mikroskopisch kleine Kryställchen in allen Modifikationen erhalten. Kohlenstoff ist in gewissen Hochofenprodd. in allen drei Modifikationen vorhanden. Man findet darin schwer von schwarzen Diamanten zu unterscheidende Graphitarten. Die Bildung von reinem, krystallisiertem Graphit ist nicht von der Temperatur, sondern namentlich auch von der Abkühlung abhängig. Der Graphit hat sich im vorliegenden Falle zum gröfsten Teil aus Cyanverbb. gebildet. Kohlenstoff verbindet sich mit Titan in allen möglichen Verhältnissen zu krystallisierten Titancarbiden gleichen Charakters. Cyanstickstofftitan enthält oft unreine Diamanten und kann wahrscheinlich als Flufsmittel für dieses Mineral benutzt werden. Diamant verdankt seine Färbung oft Titanoxyden. Si verbindet sich mit C in allen Verhältnissen. Alle Siliciumcarbide wirken auf den polarisierten Lichtstrahl ein. Diamanten treten in hellen Exemplaren in manchen Hüttenprodd. auf. Sie können als Sublimationsprodd. entstanden sein. Stickstoffverbb., hauptsächlich Cyanverbb., sind wesentliche Beförderer der Krystallisation des Kohlenstoffes sowie der Carbide. (Stahl und Eisen. **17.** 449—55. [27/4.].) HAZARD.

J. W. Judd, *Einfache massige Gesteine in Indien und Australien. Korundgestein.* In einigen Teilen Indiens kommen Gesteine vor, die wesentlich aus Korund bestehen. So findet sich ein 90 Fufs mächtiges, $^1/_2$ engl. Meile verfolgtes Lager bei Pipra in Süd-Rewah. Auf Spalten enthält dieses Gestein schwarzen Turmalin, rötlichen Cyanit in radialstrahligen MM. und einen grünen Glimmer (Euphyllit oder Fuchsit) von der Zus. 1. Das accessorisch Rutil, dunkel kaffeebraunen Picotit, Diaspor und den grünen Glimmer führende Gestein hat D. 3,84—3,88. — Ein ähnliches Korundgestein findet sich bei Hunsúr Talúg im Staate Maisur; es ist von grauer Farbe, grobkörniger als das erstgenannte und enthält aufser Korund noch Diaspor und andere Zersetzungsprodd. des Korunds, sowie Biotit. D. 3,63.

Fibrolithgestein. Ein dunkelgraues Gestein aus dem Staate Maisur besteht fast ganz aus Fibrolith, dessen prismatische Krystalle eine Länge von 10—20 mm bei 2—3 mm Breite erreichen. D. 3,05.

Turmalingestein. In den Kolar-Goldfeldern des Staates Maisur, sowie in Nord-Arcot u. Salem, Distrikten der Präsidentschaft Madras, fanden sich Rollstücke eines schwarzen, aus faserigem Turmalin bestehenden Gesteins, welches in Tschota Nagpur anstehend gefunden wurde. D. 3,02—3,11. Analyse 2.

Granatgestein (Grossular). Ein grünes, körniges Gestein, aus blafsgrünem Granat bestehend, kommt bei Bingera in Neu-Süd-Wales vor. Es bildet einen Gang von $^1/_2$—4 Fufs Mächtigkeit, der sich auf mehr als eine englische Meile verfolgen läfst. Der Granat zeigt keine optischen Anomalien. D. 3,31. Das Gestein wird auf Gold verarbeitet, wovon es ca. 2 Unzen (= ungefähr 56 g) in der Tonne enthält.

Picotitgestein bildet einen ungefähr 2,5 Fufs mächtigen Gang im Serpentin von Bingera und enthält aufser Picotit nur noch geringe Mengen von Serpentin. Im durchfallenden Licht kaffeebraun. D. 3,9.

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	43,53	43,87	—	0,91	—	1,45	—	7,80	—	4,60	—
2.	35,94	31,22	9,08	—	9,23	1,66	5,53	—	3,96	3,53	100,17.

(Mineralogical Magazine **11.** 56—63. 1895; Jahrb. für Mineral. **1897.** I. 454—55. Ref. BUSZ.) HAZARD.

A. Brun, *Die Gabbros von Arolla.* In dem Gneiſs, welcher die den Gletscher von Arolla umgebenden Höhen bildet, treten Gänge von basischen Gesteinen auf. Am Mt. Collon und Plan de Bertol kommt Olivingabbro vor, dessen Feldspat zum Teil Anorthit, zum Teil nach den Salbändern hin saurer werdender Labrador ist. Stellenweise ist der Feldspat in weiſsen Glimmer zersetzt und enthält Nadeln von Goethit und Turmalin. Der nach den Salbändern hin verschwindende Olivin ist mitunter von Hornblende umgeben welche in der Gangmitte braun und kompakt, nach den Rändern hin sich in grünen, faserigen Actinolith umwandelt. Letzterer entsteht hier auch auf Kosten des Diallags. Von Hornblende kommen auch gröſsere Krystalle jüngeren Alters vor. Als weitere Gemengteile konnten Bytownit, Hypersthen und brauner Glimmer nachgewiesen werden. Am Kontakt werden schlieſslich noch die Pyroxene gröſser und färben sich unter reichlicher Aktinolithbildung grün, während der Gneiſs nur für kurze Erstreckung seinen Chlorit einbüſst. Am Dent de Bertol findet sich weiſser Gabbro, sehr titanitreich, mit grünem Pyroxen, vollständig in glimmerige MM. umgewandeltem Anorthit und in Zoisit verwandeltem Labrador. Wohl als basische Ausscheidung im schwarzen Gabbro ist Peridotit, resp. Serpentin (Olivin, Diallag, braune Hornblende, mitunter Hypersthen, accessorischer Anorthit) aufzufassen. — 1. schwarzer Gabbro vom Mt. Collon (Brun); 2. vom rechten Gletscherufer in 2680 m Höhe (Brunet); 3. als sehr dunkles Gestein, Chancelier, Mt. Collon, 3600 m (Brunet) (mit F in Spuren); 4. vom groſsen Gang am Mt. Collon 2960 m (Brunet); 5. von den Bouquetins, Kamm, zwischen 3536 und 2800 m (Brunet); 6. weiſser Gabbro, Plan de Bertol (Brunet); 7. Peridotit von den Bouquetins (Brun).

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	FeS	MnO	H_2O
1.	48,40	—	4,28	17,53	11,11	16,51	1,8		0,52	—	0,76
2.	47,45	2,80	3,60	19,25	14,00	8,61	2,20	1,0	Spur	Spur	1,65
4.	41,55	11,38	1,35	21,40	7,80	12,20	0,24	0,80	0,50	Spur	3,65
4.	48,90	2,52	3,20	18,08	14,10	11,43	0,25	1,53	Spur	Spur	0,88
5.	47,00	2,31	3,20	23,67	11,40	8,72	0,7	2,4	—	Spur	0,62
6.	48,55	—	—	—	12,70	—	—	—	—	—	—
7.	41,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5.

(Arch. Sc. phys. Genève [3.] **27**. 299—307; **32**. 102—9; Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 474—75. Ref. Bruhns.)
Hazard.

F. Rinne, *Kugelrunde Eiskrystalle und Chondren von Meteoriten.* Nach mehrtägiger Kälte fiel in Hannover im Januar dieses Jahres bei steigender Temperatur Schnee in Form von kompakten Kügelchen. Letztere waren teils zusammengesetzt, teils einfach, vollkommen durchsichtig u. also aus einem einzigen, auffallenderweise kugelrunden Krystallindividuum aufgebaut. Diese nicht hohlen Kügelchen zeigten namentlich beim Auftauen schöne Polarisationserscheinungen. Vf. glaubt, daſs erstarrte Regentropfen vorliegen, und hat versucht, dieselben als an Faden hängende Tropfen künstlich zu erzeugen, doch erhielt er auf diese Weise nie einfache Gebilde. In ihrer Erscheinungsart erinnern die Eiskügelchen an die Chondren vieler Meteorsteine, u. zwar namentlich an die monosomatischen (aus einem einheitlichen Krystall aufgebauten) Chondren Tschermak's. Vf. hat seine früher angestellten Verss. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 229), künstliche Chondren durch Schmelzen mit Hilfe des elektrischen Bogenlichtes darzust., unter Zuhilfenahme eines Sauerstoffgebläses (Linnemann'scher Brenner eines Projektionsapparates) wiederholt, hierbei aber keine so günstigen Resultate erzielt als früher. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. I. 259—61. 2/7. Hannover.)
Hazard.

Analytische Chemie.

L. Lewin, *Die spektroskopische Blutuntersuchung.* Vf. bemerkt, daſs auch in neueren Werken sich öfters Tafeln über Blutspektren befinden, welche falsch sind u. zu Irreführungen Veranlassung geben können. Der Abhandlung, welche allgemeine Anweisungen für die Ausführung der in der Praxis vorkommenden spektroskopischen Blutunterss. giebt, ist eine Tafel beigefügt, auf welcher eine Anzahl wichtiger, vom Vf. gezeichneter Blutspektra (Oxyhämoglobin, Hämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin, Sulfhämoglobin, Methämoglobin, Hämatin, Hämochromogen, Hämatoporphyrin) abgebildet sind (vgl. auch neue (1897) Auflage des Lewin'schen Lehrbuchs der Toxikologie). — In der Abhandlung werden diese Blutspektra erläutert und beschrieben; ihre Entstehung bei bestimmten Vergiftungen etc. wird besprochen. — Bei forensischen Unterss. ist die spektroskopische Blutunters. nicht zu entbehren. (Arch. der Pharm. **235**. 245—55. 19/6. [2/4.]. Berlin.) v. Soden.

M. Dennstedt, *Vereinfachung der organischen Elementaranalyse.* Vf. will die Verbrennung in ihrer jetzt üblichen Form durch folgendes Verf. ersetzen, welches ev. ein gleichzeitiges Bestimmen von C, H, S und Halogenen in einer Substanzprobe ermöglicht. Das Prinzip seiner Methode ist das folgende: Die Verbrennung wird im beiderseitig offenen Rohr im O-Strom ausgeführt, der so bemessen wird, daſs ein Zurückdestillieren von Verbrennungsprodd. nicht möglich ist. Als O-übertragendes Agens dient eine etwa 6—8 cm lange Schicht von durch intensives Glühen eines organischen Pt-Salzes, z. B. Pyridinchloroplatinat, hergestelltem Platinmohr. — C und H werden wie gewöhnlich in den bekannten Apparaten als CO_2 u. H_2O gewogen. Ist die Substanz N-haltig, so verbrennt ein Teil des Stickstoffs zu NO_2; dieses hält man in zwei mit PbO_2 beschickten Porzellanschiffchen, die man nur auf etwa 150° erhitzt, zurück. Die Absorption von Halogenen und von beim Verbrennen S-haltiger Substanzen entstandener H_2SO_4 vollzieht sich in zwei mit molekularem Ag beschickten Ag-Schiffchen.

Die Ausführung des Verf. im einzelnen möge an dem kompliziertesten Fall, d. h. der Verbrennung einer C, H, N, S und Halogen enthaltenden Substanz, erläutert werden: Das ca. 83 cm lange Verbrennungsrohr liegt auf Asbestpapier in einer 80 cm langen Eisenschiene, die auf fünf aus starkem Eisenblech gefertigten, mit Füſsen versehenen, verschiebbaren Stützen ruht. Ein besonderer Verbrennungsofen ist nicht nötig; die etwa in der Mitte des Rohres liegende Schicht Platinmohr, die durch zwei Stopfen von Pt-Drahtnetz an ihrer Stelle festgehalten wird, erhitzt man durch zwei Teklubrenner mit länglichem Schlitz und hält die Wärme durch ein Dach aus Eisenblech, welches innen mit Asbestpappe ausgefüttert ist, zusammen. Das Schiffchen mit der Substanz bringt man, je nach Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit derselben, dem Platinmohr mehr oder weniger nahe. Nachdem die Luft im Rohr völlig durch O verdrängt ist, erhitzt man das Pt zur schwachen Rotglut und beginnt erst dann, mittels eines halbhochbrennenden Bunsenbrenners die Zers. der Substanz einzuleiten. Den hinteren Teil des Rohres erhält man ebenfalls mit Hilfe eines Bunsenbrenners so heiſs, daſs sich dort kein W. kondensieren kann. Die gewogenen Schiffchen mit PbO_2 und Ag werden durch geeignete Flammen auf ca. 150°, bezw. 200—300° erhitzt. — Nach beendeter Analyse wägt man die Schiffchen. Die Gewichtszunahme der PbO_2-Schiffchen setzt sich zusammen aus NO_2 u. SO_3. Mittles 33%igem A. extrahiert man das entstandene $Pb(NO_3)_2$, dessen Menge man durch Verdampfen eines aliquoten Teiles des alkoh. Filtrates bestimmt und entsprechend umrechnet; zieht man alsdann die für NO_2 berechnete Zahl von der Gesamtgewichts-

zunahme der Schiffchen ab, so erhält man die Menge des zu SO_2 verbrannten S. — Die Gewichtszunahme der Ag-Schiffchen setzt sich zusammen aus dem Gew. des zu H_2SO_4 verbrannten S und der Halogene. Nachdem die Schiffchen zurückgewogen sind, extrahiert man mittels verd. KCN-Lsg. AgCl u. Ag_2SO_4. Die Cyanidlsg. zers. man mit HCl, filtriert vom AgCl ab u. ermittelt im Filtrat der Menge der Schwefels. durch Fällen mit $BaCl_2$. Zieht man von der Gesamtzunahme der Ag-Schiffchen die aus dem $BaSO_4$ berechnete Menge S (als SO_4) ab, so ergiebt der Rest der Zunahme das Gewicht des vorhandenen Halogens. Die Gesamtmenge des S ist aus den als SO_2 u. SO_4 gefundenen Mengen zu berechnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1590—97. 12/7. [22/6.] Chem. Staats-Lab. in Hamburg.) STELZNER.

Rudolf Emmerich, *Bericht über Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung*. Vf. tritt der einseitigen Betonung der chemischen, bakteriologischen oder örtlichen Wasseruntersuchung entgegen. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 177—81. Juli.) SCHMITZ-DUMONT.

John E. Stead, *Mikrochemische Prüfung von Bleiantimon-, Zinnantimon-, Zinnarsenlegierungen etc. Teil II.* Im Anschlufs an die früheren Mitteilungen (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 200; C. **97**. I. 1177) berichtet der Vf. über eine Arbeit von ROBERTS AUSTEN (Proc. Royal Soc. London. **179**. 389; C. **88**. 657. **89**. I. 126) über die Eigenschaften von Goldlegierungen mit 0,2 % verschiedener Elemente. Seit dem Erscheinen der ersten Arbeit ist eine Unters. von G. CHARPY (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 957; C. **97**. I. 1150) erschienen, die teilweise dieselben Legierungen behandelt, wie der Vf. Inzwischen hat auch der Vf. die eutektische *Legierung von Blei und Antimon* mit 13 % Antimon, sowie Legierungen mit geringerem Antimongehalt mkr. untersucht. Die eutektische Legierung zeigt in einer gleichförmigen Grundmasse radial strahlige Aggregate, die den Sphärolithen des Obsidians ähnlich sind. In den antimonärmeren Legierungen ist die Masse von dendritischen, sich unter 90° verästelnden Bleikrystallen durchsetzt. Die Sphärolithe werden von Salpeters. nicht angegriffen; sie sind aus sehr dünnen Platten aufgebaut, die ihrerseits wieder zu kleinen Stäbchen zerfallen, und bestehen aus reinem Antimon. Auf Grund dieser Feststellungen läfst der Vf. die Ansicht fallen, dafs die eutektische Legierung eine Verb. sei. Vielmehr ist sie im festen Zustande als ein Gemisch von Blei mit Antimon aufzufassen; doch ist es nicht unmöglich, dafs im geschmolzenen Zustande eine Verb. beider Metalle existiert.

Aus einer *Legierung von Zinn mit 25 % Antimon* hatte der Vf. kubische Krystalle der Formel SnSb isoliert. Es bleibt noch festzustellen, ob die aus antimonärmeren Legierungen krystallisierenden Würfel die gleiche Zus. haben. — Krystalle, die sich aus *Legierungen von Zinn mit* 2—34,7 % *Kupfer* ausschieden, hatten verschiedene Zus. je nach dem Kupfergehalt der Legierung. Die Zus. der Krystalle variierte zwischen den Formeln SnCu, Sn_2Cu_3 und $SnCu_2$. Krystalle der Formel $SnCu_3$ konnten nicht erhalten werden. Obgleich die Krystalle an den Kanten ziemlich scharf waren, ist doch die Möglichkeit nicht auszuschliefsen, dafs sie Gemische von SnCu mit kupferreicheren Verbb. sind. — Die eutektischen *Legierungen von Kupfer mit* 77 % *Antimon* von *Wismut mit Zinn*, von *Blei, Wismut und Zinn* und von *Blei, Antimon und Zinn* zeigen nach dem Anätzen und Polieren einen ähnlichen Perlmutterglanz wie geätzter Stahl. Diese Erscheinung, die bei diesem auf die harte, widerstandsfähige Verb. Fe_3C zurückzuführen ist, rührt auch bei den Legierungen von dem Auftreten härterer Plättchen bestimmter Verbb. in der weicheren Grundmasse her. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 506—9. 30/6. New-Castle. Section [27/5.*].) BODLÄNDER.

L. Campredon, *Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Vf. glaubt, daſs Schulte (vgl. Stahl u. Eisen **16**. 1896; C. **96**. II. 1132) meine, 1. die Einw. der Salzs. auf die Metalle sei vollkommen, aller Schwefel entbinde sich in gasförmigem Zustande, und 2. der gesamte Schwefel entweiche als Schwefelwasserstoff, der durch die Kadmiumlsg. absorbiert oder durch Bromsalzs., ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd etc. oxydiert werde. Dem gegenüber wird betont, daſs das Eisen sich besser in einer Mischung von 2 Tln. verd. Salzs. (1 HCl auf 2 W.) und 1 Tl. verd. Schwefelsäure (1 H_2SO_4 auf 4 W.) l., ferner bezüglich des 2. Punktes, daſs nur 1 Tl. des Schwefels sich als H_2S entbindet, der Rest aber in einer in der oben angedeuteten Weise nicht oxydierbaren organischen Verb. entweicht. Letzterer Punkt wurde experimentell sicher gestellt, indem der beim Lösen des Fe erhaltene H_2S abgefangen, die weiteren Gase aber erhitzt wurden. Durch letzteren Prozeſs wurde oft noch das Zwei- und Mehrfache des erst gewonnenen Schwefels als Schwefelwasserstoff erhalten. Der Notwendigkeit der Erhitzung der beim Lösen des Eisens entweichenden Gase wird bei dem Rollet-Campredon'schen Verf. zur quantitativen Bestimmung des S Rechnung getragen. (Stahl u. Eisen **17**. 486—89. Juni. Eisen- u. Stahlwerke zu Trignac, Loire-inferieure.) Hazard.

W. Schulte, *Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Vf. führt zu dem im vorst. Ref. erwähnten Aufsatz Campredon's in einem längeren Nachtrage aus, daſs es ihm früher nur darauf angekommen sei, den beim Lösen des Eisens entweichenden Schwefelwasserstoff zu bestimmen. In der That habe er sich durch die Rollet'schen Glühversuche überzeugt, daſs Schwefel auch noch in anderer Form entweiche. Um den gesamten Schwefel zu erhalten, der die zuerst gewonnene Menge bis um ein Fünftel erhöht, wurden die Gase durch ein auf 15—20 cm Länge zu schwacher Rotglut gebrachtes Hartglasrohr geleitet. Es ist hierbei zu beachten, daſs beim Glühen leicht ein Teil des Schwefelwasserstoffes wieder in Schwefel u. Wasserstoff zerfällt, man verdrängt daher zunächst mit Kohlens. die Luft aus dem Apparat u. verhütet im übrigen den Zerfall des Schwefelwasserstoffes durch den beim Lösungsprozeſs in hinreichender Menge entstehenden Wasserstoff. Wegen der genaueren Angaben und der Beschickung der Apparate muſs auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **17**. 489—93. 16/6. Bochum.) Hazard.

Richard, *Bestimmung der Jodwasserstoffsäure in der Jodtinktur.* Das Verfahren basiert auf folgender Rk.:

$$2KJO_3 + 6HJ = 3H_2O + 2KJ + J_6.$$

Man entfärbt 10 ccm J-Tinktur genau mittels titrierter $Na_2S_2O_3$-Lsg., fügt einige Tropfen KJO_3-Lsg. hinzu und entfärbt wieder durch $Na_2S_2O_3$-Lsg. Aus der zuletzt verbrauchten Menge $Na_2S_2O_3$-Lsg. läſst sich der HJ-Gehalt nach obiger Gleichung berechnen. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 250—51. 1/7.) Hefelmann.

W. Howald, *Vorkommen und Nachweis von Jod in den Haaren.* Nachdem Drechsel (Z. Biolog. **33**. 85; C. **96**. I. 864) aus dem Gorgonin, der Axensubstanz der Gorgonia Cacolini, die Jodgorgos., die ca. 8% Jod enthält, isoliert hatte, sollte untersucht werden, ob in den Haaren der Menschen und höheren Tiere Jod vorkomme, da das Gorgonin der Hornsubstanz der Haare sehr ähnlich ist. Es wurden getrennt untersucht: 1. der Alkoholätherextrakt, der die Fette enthält, 2. der wss. Extrakt, 3. die eigentliche Hornsubstanz. Zur Bestimmung des Jods wurde die von Baumann (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 489; C. **96**. I. 1005) benutzte Methode verwendet, nur wurden bei der kolorimetrischen Vergleichung in Röhren eingeschlossene Lsgg. von Jod in Chlf. gebraucht. Da solche Lsgg., wenn sie aus wss. Jodkaliumlsgg. u. salpetriger S. bereitet waren, nach wenig Tagen abblaſsten, jedenfalls infolge der

Oxydation von Jod zu Jods. durch Reste von salpetriger S., wurde als wss. Normallsg. eine Lsg. benutzt, welche im Liter 0,1090 g KJ u. 0,0281 g KJO_3 enthält u. durch Schwefels. nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 6J.$$

Bei normalen Menschen, die keine Jodpräparate genommen hatten, fand sich kein Jod in den Haaren. Ebenso enthielten die Haare von verschiedenen Hunden und von einem Kaninchen, sowie die Federn eines jungen Hahnes kein Jod. Hingegen waren die Haare von Menschen und Tieren, die mit Jodkalium behandelt waren, jodhaltig. Die Haare eines Patienten, der während drei Wochen 1 g KJ pro Tag bekommen hatte, enthielten in 10 g 0,4 mg Jod, u. zwar 0,1 mg im Fett, 0,3 mg in den Haaren. 10 g Haare eines Patienten, der im ganzen 60 g KJ erhalten hatte, enthielten 1,6 mg Jod.

Um festzustellen, wie lange es dauert, bis nach interner Darreichung von Jodkalium Jod in den Haaren nachweisbar wird, erhielt ein junger, langhaariger Hund täglich in steigenden Dosen subkutan Jodkalium. Nach 10 Tagen war noch kein Jod in den Haaren nachweisbar, wohl aber nach 21 Tagen. — Das Jod war in den Haaren in organischer Bindung abgelagert.

Anhang. In dem flüssigen Inhalte zweier Kropfcysten war kein Jod nachweisbar, wohl aber eine aus viel erhaltenem Drüsengewebe bestehende Thyreoidea viel Jod. In rohem Fischthran wurde kein Jod gefunden, während ein reiner Fischthran in 10 ccm 0,1 mg Jod enthielt. — Nach Bromkaliumverabreichung liefs sich in den Haaren auch das Brom nachweisen. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 209—25. 3/7. [30/3.]. Bern. Med. chem. Inst.) SIEGFRIED.

V. Schenke, *Zur Bestimmung des Stickstoffs im Guano.* (Chem.-Ztg. **20**. 1031; C. **97**. I. 260.) Vf. hat drei frische Rohguanosorten analysiert. Die Bestimmungen erstrecken sich auf die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach den Methoden von JODLBAUR-FÖRSTER, nach der vom Vf. abgeänderten ULSCH-KJELDAHL'schen Methode und nach der vom Vf. verbesserten HASELHOFF'schen Auswaschmethode. Aufserdem wurde auch der Stickstoff nach der ursprünglichen, von HASELHOFF angewandten Methode bestimmt, schliefslich noch der NH_3-Stickstoff (mit MgO abdestillierbar) und der Salpeterstickstoff. Letzterer wurde aus der Differenz zwischen Gesamtstickstoff und dem nach KJELDAHL erhaltenen Stickstoff berechnet. Die mitgeteilten analytischen Belege ergaben wiederum die Unzulänglichkeit der ursprünglichen HASELHOFF'schen Methode. Bei Modifikation dieses Verf. nach der von dem Vf. angewendeten ULSCH-KJELDAHL'schen Verf. wird die ganze Methode zu umständlich. Das Defizit der HASELHOFF'schen Methode beruht darauf, dafs Harns., bezw. Guanin in die wss. Lsg. übergehen, wie experimentell festgestellt werden konnte. (Chem.-Ztg. **21**. 490. 23/6. Breslau. Agrikulturchem. Versuchsstation.) MEYER.

B. Grützner, *Über die quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure.* Zur Bestimmung der salpetrigen Säure kann man das Verhalten derselben gegen Chlors. benutzen: $3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$.

Bestimmung der Nitrite. 0,1—0,2 g Nitrit werden in ca. 500 ccm W. gel., mit überschüssigem, chloridfreiem, chlors. K (ca. 0,5 g) und einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lsg. (ca. 25—50 ccm) versetzt und darauf mit HNO_3 stark angesäuert. Das Gemisch wird einige Minuten unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, worauf der Überschufs der nicht gebundenen $AgNO_3$-Lsg. mit $^1/_{10}$-N.-NaCl-Lsg. oder mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammonlsg. zurücktitriert wird. Resultate genau. Bei Unters. von chlorhaltigem Nitrit mufs natürlich das Cl durch eine direkte Titration mit Silberlsg. bestimmt werden; die verbrauchten Kubikzentimeter Silberlsg. sind bei der Nitritbestimmung in Abzug zu bringen.

Bestimmung der salpetrigen Säure in rauchender HNO_3. Bei vorsichtigem Eingiefsen von rauchender HNO_3 (Chlorgehalt berücksichtigen!) in sehr viel bewegtes kaltes W. wird das N_2O_4 ohne B. von Stickoxyd in HNO_3 und HNO_2 zerlegt. Man läfst 5 ccm rauchende HNO_3 langsam in $^3/_4$ l dest. W. einlaufen, welchem vorher 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlsg. und ca. 1 g chlors. K zugesetzt worden waren. Nach 10—15 Min. (Umschütteln!) titriert man mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammonlsg. zurück. Der Gehalt an N_2O_4 berechnet sich aus den Gleichungen: $3N_2O_4 + 3H_2O = 3HNO_3 + 3HNO_2$; $3HNO_2 + HClO_3 + AgNO_3 = 4HNO_3 + AgCl$.

Jodometrische Bestimmung der Nitrite. Nitrite spalten bekanntlich aus KJ bei Ggw. freier S. J ab. Dieses J läfst sich nicht durch Natriumthiosulfat mafsanalytisch bestimmen, weil das dabei sich entwickelnde NO an der Luft rasch oxydiert wird und dann weiteres J aus KJ abspaltet. (Arch. der Pharm. **235**. 241—45. 19/6. [30/3.]. Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

H. Pauli, *Über die Wertbestimmung des käuflichen Natriumnitrats.* Die indirekte Methode der Salpeteranalyse aus den Verunreinigungen ist besonders deshalb zu verwerfen, weil Ggw. von Kaliumnitrat bewirkt, dafs der Stickstoffgehalt geringer ist, als wenn nur Natriumnitrat vorhanden wäre. In den Höchster Farbwerken wird zur Salpeteruntersuchung die Reich'sche Methode benutzt, nach welcher die Salpeters. aus dem Gewichtsverlust beim Glühen mit Quarzpulver bestimmt wird Die Chloride werden hierbei nicht angegriffen. Sind Perchlorate zugegen, was meist der Fall ist, so bestimmt man das Chlor der Chloride durch Silberfällung und in einem anderen Teil das Gesamtchlor durch Silberfällung nach dem Glühen des Prod. Die Differenz ergiebt die Menge des als Perchlorat vorhandenen Chlors, und aus ihr wird der aus der Zers. des Perchlorats entspringende Gewichtsverlust berechnet, der von dem gesamten Gewichtsverlust in Abzug gebracht werden mufs. Dafs das nicht als Chlorid vorhandene Chlor als Perchlorat und nicht als Chlorat im Chilesalpeter vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs die Lsg. des Salpeters nach Fällung des Chloridchlors durch Silberlsg. und Filtration von Chlorsilber durch H_2S in schwefels. Lsg. nicht reduziert wird, während Chlors. unter diesen Bedingungen zu Salzs. reduziert worden wäre. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 494—95. 30/6. London Section. [14/6.*].) Bodländer.

Leopold Schneider, *Die Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen.* Vf. hat die einzelnen Phasen der P-Bestimmung mittels der Mo-Methode nach den verschiedenen Modifikationen einer kritischen Prüfung unterzogen. A. Die Auflösung. Am geeignetsten erweist sich HNO_3 (D. 1,2). Die Befürchtung, dafs sich infolge PH_3-Bildung ein Teil des P entziehe, ist hinfällig, da selbst HNO_3 (D. 1,1) die B. von PH_3 völlig verhindert. Andererseits steht fest, dafs selbst konz. HNO_3 (D. 1,4) die vollständige Oxydation von P zu P_2O_5 nicht bewirkt, da Vf. nachgewiesen hat, dafs sich stets P_2O_3 bildet, falls man nicht die salpetersaure Lsg. zur Trockne eindampft und den Rückstand bis zur Zers. des Ferrinitrats glüht oder auf nassem Wege mit Oxydationsmitteln arbeitet. Von letzteren empfiehlt sich vor allem $KMnO_4$, wobei man den Überschufs, ohne die Genauigkeit der Fällung des gelben Nd. zu beeinträchtigen, mit Oxals. in möglichst geringem Überschufs wegnimmt. Auch $FeSO_4$ und Weins. erfüllen diesen Zweck, wenn bei letzterer ein allzu grofser Überschufs vermieden wird. — B. Die Fällung. Hier stellte Vf. Parallelverss. mit Mo-Lsgg. an, deren Gehalt an MoO_3 von 2,5—5,5%, deren HNO_3-Gehalt von 5—17%, und deren Gehalt an NH_4NO_3 von 5—23% variierte. Es ergab sich, dafs bei einem geringen Gehalt von NH_4NO_3 und freier HNO_3 etwas weniger Nd. erhalten wurde, als aus stark sauren oder an NH_4NO_3 reichen Lsgg., wenn stets mit einer 10%ig. NH_4NO_3-Lsg., die 3% HNO_3 enthielt, ausgewaschen wurde. Für die Fällung bei höherer Temperatur ist eine Lsg. zu verwenden, die auch bei höherer Temperatur nicht MoO_3 aus-

scheidet. Je schwieriger MoO_3 fällt, desto schwieriger fällt auch der gelbe Nd. Da man vollständige Fällung auch bei gewöhnl. Temp. bei richtiger Zus. der Mo-Lsg. erreicht, so ist diese Art der Fällung, wenn es auf die Zeit nicht ankommt, vorzuziehen. Bei 4% MoO_3-Gehalt verläuft die Fällung auch k. sehr rasch. Großer HNO_3-Gehalt, 7—30%, ist nicht schädlich. Jede zu verwendende Mo-Lsg. ist durch Fällen einer genau bekannten Phosphatlsg. aus mehrfach umkryst. $Mg(NH_4)PO_4$ zu prüfen. — C. Bestimmung des Niederschlags. Vf. empfiehlt R. Finkener's Verf.: Lsg. des ausgewaschenen Nd. in NH_3, Filtrieren, Eindampfen u. $^1/_4$ Std. langes Erhitzen des Rückstandes auf einer Asbestplatte. Der erhitzte Nd. hat die Zus.: $12MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3$ und führt 1,65% P. — D. Titration des MoO_3. Die Frage ist nach Vf.'s Erfahrungen zur Zeit noch offen. Die Reduktion von MoO_3 zu Molybdänsesquioxyd ist zwar vollständig, dieses wird jedoch durch O der Luft wieder leicht oxydiert. — Einfluſs des gelösten SiO_2 auf die P-Probe. Vf. hat die vielfach umstrittene Frage, ob Wasserglas in HNO_3-Lsg. durch Mo-Lsg., wenn auch nur zum geringsten Teil, in einen gelben Nd. übergeführt werde, geprüft. Es ergab sich, daſs bei einem aus reinstem Quarz und reinstem Na_2CO_3 hergestellten Wasserglas nicht der geringste gelbe Nd. durch Mo-Lsg. eintrat. — F. Einfluſs von As_2O_5 auf die P-Probe. In einer P_2O_5-haltigen Lsg. giebt As_2O_5 unter allen Umständen Mo-Ndd., die zu Fehlern Veranlassung geben, auch bei gewöhnlicher Temperatur u. bei geringem As_2O_5-Gehalt. — Schlieſslich stellte Vf. noch fest, daſs TiO_2, MoO_3 u. SiO_2, die für sich keine Fällung mit Mo-Lsgg. geben, auch bei gleichzeitiger Fällung mit P_2O_5 die Menge des Nd. nicht vermehren. Bei Ggw. von Wo ist jedoch zu beachten, daſs die WoO_3-Fällung durch SS. erst nach 24 Stdn. vollständig ist, daher die Fällung des P erst nach völliger Abscheidung des durch HNO_3 fällbaren WoO_3 vorgenommen werden soll. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 326—28; 344—47. Juni. Wien. General-Probieramt.) Hefelmann.

Alexander Cameron, *Vergleichende Versuche über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Es wird die Bestimmung der Phosphors. nach der Molybdatmethode und nach der Citronensäuremethode verglichen. Bei der Citronensäuremethode wird insbesondere der Einfluſs wechselnder Mengen Citronens., wechselnder Mengen Eisen, des Volums der Lsg. vor der Fällung und der Zeit für das Absetzen der Ndd. geprüft. Auch die Methoden der Extraktion der l. Phosphors. werden verglichen. Man erhält bei der Molybdatmethode Resultate, die im Durchschnitt um $1^1/_2$ % der Gesamtphosphors. zu hoch, nach der Citratmethode solche, die um 2% zu niedrig sind. Am besten ist die von dem Vf. als Molybdat-Citratmethode vorgeschlagene Arbeitsweise, nach welcher der wie gewöhnlich filtrierte u. gewaschene Phosphormolybdatnd. in NH_3 unter Zusatz von 0,1 g Citronens. gel. wird. Dann wird wie gewöhnlich die Phosphors. durch Magnesiamixtur gefällt. Zur Ausführung der sich zuweilen durch ihre Kürze empfehlenden Citronensäuremethode setzt man der Lsg. eine gewisse, nicht zu groſse Menge Citronensäure zu und zwar 0,3 g, wenn das Phosphat etwa 0,5 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ enthält, 2 g bei einem Gehalt von 2—4% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Dann kocht man, giebt Ammoniak im Überschuſs und darauf Essigs. im Überschuſs zu, fällt den Kalk mit Ammoniumoxalat, kocht, filtriert, wäscht u. fällt die Phosphors. aus dem Filtrat durch Magnesiamixtur. Man filtriert nach 12 Stdn. den Nd., l. ihn in verd. HCl, setzt 0,1 g Citronens. zu, und fällt von neuem mit Ammoniak und Magnesiamixtur. Der Nd. soll nicht auf dem Gebläse geglüht werden. Die Resultate werden durch Erhöhung der gefundenen Phosphors. um $^1/_{50}$ ihres Betrages korrigiert. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 498—502. 30/6. London Section [14/6.*].) Bodl.

Le Roy W. McCay, *Über die Erkennung der Sulfoxyarsensäuren.* Orthomonosulfoxyarsensaures Natrium wird durch Strontiumchlorid als $Na_2Sr_2(AsO_3S)_2 + 17H_2O$ gefällt; es entsteht ein Nd., der beim Schütteln krystallinisch wird. Orthodisulfoxy-

arsensaures Natrium liefert unter denselben Bedingungen kein unl. Sr-Salz, dagegen mit Bariumchlorid einen silberglänzenden Nd. von $Ba_3(AsO_2S_2)_2 + 7H_2O$. Hierauf gründet Vf. eine Erkennung und Trennung der beiden Sulfosa. (Chem.-Ztg. **21**. 487. 23/6. Princeton, N. J.) Meyer.

P. H. Conradson, *Der Nachweis von Arsen und Antimon für sich oder im Gemisch*. Silbernitratpapier wird aufser durch Arsenwasserstoff auch durch Schwefelwasserstoff oder Antimonwasserstoff geschwärzt. Wenn man eine auf Arsen zu untersuchende Probe im Reagensglas mit Zink u. Schwefels. erwärmt u. eine Schwärzung des aufgelegten Silbernitratpapiers erhält, kann man die Ggw. von Antimon dadurch erkennen, dafs man über das Glas ein Stück Filtrierpapier legt, auf das man zuerst einen Tropfen Salpeters. u. darauf einen Tropfen Jodkaliumlsg. gebracht hat. Dies Papier wird durch Arsenwasserstoff oder Wasserstoff gar nicht verändert, durch Antimonwasserstoff aber hellgelb bis orangegelb gefärbt. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 518—19. 30/6. New-York. Section [21/6.*].) Bodländer.

Oscar Piloty und **Alfred Stock**, *Über eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon*. Vff. haben die Beobachtung gemacht, dafs aus einer siedenden Lsg. von As — mag dasselbe als Trioxyd oder Pentoxyd vorhanden sein — bei gleichzeitigem Einleiten von H_2S und HCl kein As_2S_3 ausgefällt wird, vielmehr sich alles As, wahrscheinlich als $AsCl_3$, in kurzer Zeit vollständig verflüchtigt. Man kann deshalb mit Hilfe des nebenstehend abgebildeten Apparates As von Sb (und wohl auch von Sn) mit Leichtigkeit wie folgt trennen: Die Lsg. der Salze in 100 ccm konz. HCl wird in *A* zum Sieden erhitzt; hierauf verdrängt man die Luft durch

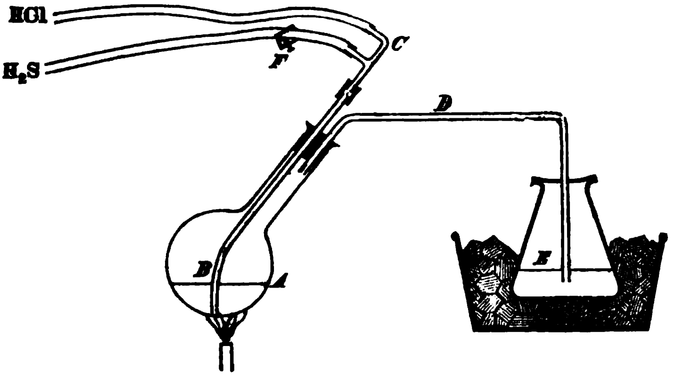


Fig. 41.

einen kräftigen HCl-Strom und leitet erst, nachdem alle Teile des Apparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, H_2S ein (in der Sekunde nicht mehr als zwei kleine Blasen!). Innerhalb $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden destilliert man die Fl. bis auf einige Kubikzentimeter ab u. fängt das Destillat in dem eisgekühlten, schwach salzs. W. enthaltenden Kolben *E* auf. Das in der Vorlage als flockiges As_2S_3 gefällte As wird abfiltriert, in verdünntem KOH gelöst, mit Br oxydiert u. nach dem Ansäuern mit HCl durch Einleiten von H_2S bei 70° als As_2S_5 gefällt. Aus der in A. zurückgebliebenen Sb-Lsg. fällt man das Metall in der Kälte durch kurzes Einleiten von H_2S. Resultate genau. — Vff. weisen ferner darauf hin, dafs, wie es aus ihren Beobachtungen sich ohne weiteres erklärt, die Fällung des As als As_2S_3 oder As_2S_5 nur dann genau sein kann, wenn die Lsgg. nur schwach sauer sind oder bei Ggw. von viel HCl nicht erwärmt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1649—55. 12/7. [28/6.*] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.) Stelzner.

W. Muthmann und **E. Schröder**, *Die Trennung des Tellurs vom Antimon.* In den ungarischen Tellurerzen kommt neben Tellur Antimon vor. Die Ausfällung des Tellurs mit SO_2 führt stets zu antimonhaltigem Tellur, auch wenn man, wie ROSE vorschlägt, die salzsaure Lsg. mit Weins. zers. Das von WÖHLER vorgeschlagene Schmelzen mit Weinstein und Ausziehen des gebildeten Tellurkaliums mit W., führt ebenfalls nicht zum Ziele, da Tellurkaliumlsgg. sich aufserordentlich leicht unter Te-Abscheidung zersetzen. Die Methode der Vff. beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und der Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in mäfsig konz. HCl. Die mit Weinsäure versetzte, salzsaure Lsg. von Sb_2O_3 und TeO_2 wird durch mehrstündiges Einleiten von H_2S gefällt; es fällt Antimonsulfid, Tellur u. Schwefel. Der ausgewaschene Nd. wird mit Schwefelkaliumlsg. in der Wärme digeriert; das Tellur l. sich als Sulfotellurit, das Antimon als Sulfosalz. Die Lsg. wird unter Umrühren in h. 20% HCl eingegossen, die ebenfalls Weins. enthält. Der Nd. von Te setzt sich nach einiger Zeit ab. Er wird filtriert, mit h. HCl u. weinsäurehaltigem W. ausgewaschen und in rauchender HNO_3 gel. Das Tellur kann dann als Metall oder als Dioxyd gewogen werden. Man erhält so befriedigende Resultate.

Analyse eines Blättererzes von Nagyág, enthaltend Pb, Au, Sb, Te, S. Aufschliefsen mit rauchender HNO_3 im Rohr bei 260° oder Oxydieren mit Königswasser, Ausfällen des Goldes aus der salzsauren, mit Weins. versetzten Lsg. mit Oxalsäure, Fällung von Pb, Sb und Te im Filtrat mit H_2S und weitere Behandlung wie oben:

Pb	Au	Sb	Te	S	Quarz
53,55	9,47	6,05	18,99	11,89	0,56

Daraus leitet sich die Formel $Pb_{10}Au_2Sb_2Te_6S_{15}$ ab, welche als $Sb_2Te_3 \cdot Au_2Te_3 \cdot 5Pb_2S_3$ oder auch als $8PbS \cdot 2PbTe \cdot 2AuTe_2 \cdot Sb_2S_5$ aufgefafst werden kann. (Z. anorg. Ch. **14**. 433—36. 26/6. [23/1.]. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

H. Freiherr v. Jüptner, *Die Bestimmungen von Härtungs- und Carbidkohle.* Die Versuche sollten die Frage zu entscheiden, ob die EGGERTZ'sche kolorimetrische Probe zur Bestimmung der verschiedenen Formen des gebundenen C geeignet sei. Zur Lsg. wurden 25 ccm HNO_3 (24° Bé.) auf 5 g verwendet; die Kölbchen wurden in ein Wasserbad von 15° gestellt, wobei sich das Eisen zunächst fast farblos unter heftiger Gasentwicklung auflöst. Gehärteter Stahl hinterläfst eine schwarz gefärbte M., die sich beim Stehen fast momentan l. und eine dunkelbraune Lsg. liefert. Zurück bleibt nur ein leichter, brauner, gallertartiger Nd., der sich k. nur sehr langsam l. Natürlicher Stahl verhält sich zunächst ebenso, später entsteht jedoch eine ziemlich schwach gefärbte Lsg., während reichliche, schwarzbraune Flocken in der Fl. verbleiben, die sich nach und nach in eine gelatinöse, lichtbräunliche M. umwandeln, die weit voluminöser, als bei gehärtetem Stahl ist. Filtriert man diese Ndd. k. und behandelt sie bei 100° wiederum mit 25 ccm HNO_3, so l. sich beide ohne merkliche Gasentwicklung auf u. geben den braunen Fll. ungleiche Färbungen; die Farbintensität scheint mit dem Vol. des angegriffenen Nd. in Zusammenhang zu stehen. (Fortsetzung folgt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 341—44. 19/6. Neuberg. Lab. d. öst.-alp. Montan-Ges.) HEFELMANN.

H. Freiherr v. Jüptner, *Die Bestimmungen von Härtungs- und Carbidkohle.* (Schlufs v. vor. Ref.) Zur Bestimmung von Härtungskohle werden 0,2 g Stahl eingewogen, in 10 ccm verd. HNO_3 (2 Vol. S. auf 3 Vol. W.) k. gel. durch Einstellen des Gefäfses in k. W. Die Lsg. wird öfter geschüttelt, u. wenn sich keine Gasentw. mehr zeigt, gut gemischt und durch ein trockenes, gehärtetes Filter filtriert. 2 ccm des Filtrates werden zur Bestimmung der Härtungskohle durch direkten Vergleich mit der Normallsg. benutzt. Währenddessen werden zur Bestimmung der Carbid-

kohle je 0,04 g der Stahlprobe eingewogen, mit 10 ccm obiger HNO_3 übergossen u. gleichzeitig mit 2 ccm bei Seite gestellter Härtekohlenstofflsg. in ein Wasserbad von 80° gebracht. Ist völlige Lsg. erzielt, so werden beide Reihen von Lsgg. mit derselben Normallsg. verglichen und vom verglichenen Volum des Gesamt-C das verglichene Volum des auf 80° erwärmten Teiles der Härte-C-Lsg. abgezogen. Die Differenz giebt das der Carbidkohle entsprechende Volum, aus dem sich der Prozentgehalt einfach berechnet. Zur Vergleichung dienen unveränderliche empirische Normallsgg., die aus einer mit einigen Tropfen HCl angesäuerten Lsg. von $FeCl_3$ und $CoCl_2$ bestehen. Bei genauen Verss. benutzt man zwei solcher Lsgg., die im Farbenton nur wenig von einander abweichen. Haben die Kolorimeterröhren nicht genau gleiche Weite, so läfst sich eine Volumkorrektur leicht anbringen, wenn man bedenkt, dafs die Farbenintensität einer u. derselben Lsg. dem Quadrat der Dicke der Fl.-Schicht direkt, den Höhen gleicher Voll. der verglichenen Fl.-Säulen umgekehrt proportional ist. — Nach den Belegen arbeiten die Verff. Vf.'s zwar rasch u. bequem, allein der allgemeinen Durchführung stehen noch gewisse Schwierigkeiten entgegen. So ist es ziemlich umständlich, Normalstahle von genau bestimmtem Gehalt an Härtungs- u. Carbidkohle zu erlangen, und weiterhin ist schon die Lsg. der Carbidkohle in HNO_3 nicht beständig, während die Lsg. der Härtungskohle mit steigender Konzentration eine weit gröfsere Zers. erfährt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 379—81. Juli. Neuberg. Lab. d. österr. alpin. Montan-Ges.) HEFELMANN.

Heinrich Brunner, *Über die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Halogenen und Stickstoff mittels Alkalipersulfaten.* Wie Vf. bereits früher gezeigt hat, lassen sich C und N in einer Anzahl organischer Stoffe zuverlässig mittels Zers. durch eine Lsg. von Persulfat und $KMnO_4$ bestimmen. Beleganalysen für Oxals., Essigs., Bernsteins., Citronens., Glycerin etc. lassen an Schärfe nichts zu wünschen übrig. Das Verf. eignet sich allem Anschein nach auch zur Halogenbestimmung in organischen Stoffen. So berechnen sich aus einer Cl-Bestimmung in Chloral, wobei das Cl in KJ-Lsg. aufgefangen wurde, 99,5% Chloral. Bei CHJ_3 wurde mit trockenem $KHSO_4$ erhitzt. $(C_2H_4)Cl_2$ ergab auch gute Resultate. — Von ganz besonderem Werte scheint das Verf. in einer Modifikation zur N-Bestimmung in organischen Stoffen zu sein. Während Harns. z. B. bei Behandlung mit neutralen Persulfatlsgg. glatt in CO_2 u. N zerfällt, wird der N derselben durch alkal. Persulfatlsg. als NH_3 abgespalten, welches in vorgelegter Normals. direkt aufgefangen werden kann. Ebenso glatt verläuft die Rk. bei Amidoalizarin, Naphtylamin, Fibrin und anderen N-haltigen organischen Stoffen. Das Verf. ist begreiflich weit einfacher als das KJELDAHL'sche. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **35**. 280—81. Juli. Lausanne. Chem. Lab. d. Universität.) HEFELMANN.

G. Lunge und **C. Millberg**, *Über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien.* Zurückgreifend auf die Kontroverse über diesen Gegenstand zwischen MICHAELIS (Chem.-Ztg. **1895**. 1422 und 2297; C. **96**. I. 392) und LUNGE und SCHOCHOR-TSCHERNY (Z. angew. Ch. **1894**. 481; C. **94**. II. 603; Chem.-Ztg. **1895**. 593 und 689; C. **95**. II. 947) untersuchten Vff. nochmals eingehend die Einw. kaustischer und kohlensaurer Alkalien auf Quarz, amorphe freie SiO_2 und amorphe Silikat-SiO_2 (MICHAELIS unterscheidet nicht scharf zwischen amorpher freier SiO_2 und durch CaO aufschliefsbarer Silikat-SiO_2). Die von MICHAELIS gegebenen Vorschriften wurden dabei ganz besonders berücksichtigt. Die Verss. wurden nur in Platingefäfsen ausgeführt, da Silberschalen stets etwas Ag an die alkal. Fll. abgaben. Die aus den Reagenzien, bezw. deren Aufbewahrungsgefäfsen stammenden geringen Mengen SiO_2 wurden bestimmt und in Rechnung gezogen. Um das Durchgehen von staubfeinem Quarz durch die Filter zu verhüten, wurden ausschliefslich die „gehärteten" Filter von SCHLEICHER u. SCHÜLL benutzt

(halten selbst 30%iger Atzlauge stand), die zu filtrierende Fl. mit NaCl gesättigt und das Filter mit gesättigter NaCl-Lsg. ausgewaschen, bis die Waschfl. nicht mehr auf Phenolphtaleïn reagierte. Die von ROSE und FRESENIUS vorgeschlagene Verd. des Waschwassers mit A. (1 Volum W. + 2 Volume 95%ig. A.) vermochte das Durchgehen von staubfeinem Quarz durch das Filter nicht hintanzuhalten.

I. Verhalten von quarzartiger SiO_2 zu kaustischen und kohlensauren Alkalien. Zur Verwendung kam Bergkrystallpulver, durch Seidengaze von zweitausend Maschen pro Quadratzentimeter gebeutelt, durch Kochen mit HCl von Fe befreit und durch Schlämmen in gröberes Pulver von Korngröße der Maschen und nach tagelangem Stehen aus dem Schlämmwasser abgesetztes staubfeines Pulver getrennt. Diese Präparate ergaben, mit Na-K-Carbonat aufgeschlossen, 99,75% SiO_2 in HF ohne Rückstand l., durften somit unter Berücksichtigung der Analysenverluste als reine SiO_2 der Quarzmodifikation angesehen werden. Das gröbere Pulver eine Std. auf dem Wasserbad mit 15%ig. KOH-Lsg. digeriert, gab in vier Verss. an die Fl. 0,58 bis 0,70% SiO_2 ab. Die gel. SiO_2 wurde aus der Lsg. abgeschieden bestimmt, da die Ermittelung aus dem Gewichtsverlust der angewandten Menge Quarz sich als weniger genau ausführbar erwies. Es wurden stets auf 0,6 bis 0,8 g Subst. 50 ccm Lsg. genommen und das verdampfende W. konstant ersetzt. Das gröbere Pulver zweimal je zwei Stunden mit 15%ig. KOH gekocht, gab beim ersten Kochen 1,96 und 2,00%, beim zweiten Kochen 2,00 und 2,00% SiO_2 in Lsg.; bei zweistündigem Kochen mit 15%ig. K_2CO_3- oder Na_2CO_3-Lsg. wurden nur unsichere Spuren SiO_2 in der Lsg. gefunden. Das staubfeine Pulver mit 15%ig. KOH-Lsg. dreimal, je zwei Stunden auf dem Wasserbad digeriert, gab entsprechend seinem verschiedenen Korn bei der ersten Digestion 6,7%, bei der zweiten 4,10%, bei der dritten 2,74% an die Lsg. ab. 5%ig. NaOH-Lsg. löste bei zweistündiger Digestion auf dem Wasserbad 6,48%; 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. 3,84%. Zweistündiges Kochen des staubfeinen Pulvers mit 1 bis 15%ig. Na_2CO_3-Lsg. löste 2,1 bis 10,92% SiO_2, mit 5 bis 15%ig. K_2CO_3-Lsg. 6,36 bis 9,10% SiO_2, mit 5 bis 10%ig. KOH-Lsg. 16,84 bis 22,48% SiO_2. Durch 32 Stunden fortgesetztes Kochen mit öfters erneuerter 15%ig. KOH-Lsg. liefs sich der staubfeine Bergkrystall vollständig in Lsg. bringen, ebenso durch NaOH.

Es zeigen diese Verss., dafs diese beiden, nur durch die Korngröfse unterschiedenen Modifikationen einer chemisch und krystallographisch identischen Substanz sich wie ganz verschiedene Körper verhalten; während das relativ gröbere Pulver den Alkalicarbonaten vollkommen widerstand, von Ätzalkalien nur sehr spärlich gel. wurde, erwies sich das abgeschlämmte, staubfeine Pulver in h. Ätzalkalilsgg. zl. u. auch gegen Alkalicarbonatlsgg. wesentlich l. Staubfeiner Quarz findet sich, wie auch MICHAELIS konstatiert hat, in gemahlenem Cement, Trass, Mergeln, Thonen etc. in ganz erheblichen Mengen; eine Trennungsmethode, welche diese bedeutende Löslichkeit des staubfeinen Quarzes in Alkalien nicht berücksichtigt, ist demnach wertlos. Zur Zeit fehlt eine Methode, zur genauen Trennung von quarzartiger und amorpher SiO_2; es mufs eigentlich alle SiO_2 als verbindungsfähig im Zustand der feinsten Zerkleinerung hingestellt werden. Wie die Kochverss. gegenüber den Digestionsverss. zeigen, ist die Temperatur der Lsgg. von ähnlicher Bedeutung, wie die Korngröfse des Pulvers. Die stärkere Lösungsfähigkeit der Na-Verbb. gegenüber den K-Verbb. erklärt sich durch die gröfsere Molekülzahl der ersteren bei gleicher Prozentigkeit der Lsgg.

Wiederholung der Verss. mit Bergkrystall anderer Provenienz führt zu identischen Resultaten. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 393—98. 1/7. [9/6.*].)

SCHMITZ-DUMONT.

K. J. Sundstrom, *Praktische Winke für die Kalksteinanalyse.* Um schnell den Gehalt eines Kalksteins an Calcium- u. Magnesiumcarbonat festzustellen, l. man 1 g

in gemessener Salzsäure und titriert den Überschufs der S. nach Verjagung der CO_2 mit Ätznatron u. Methylorange zurück. In einer anderen Probe bestimmt man das Unlösliche, Thonerde u. Eisenoxyd u. Kalk wie gewöhnlich, berechnet aus dem Kalkgehalt die für dessen Auflösung erforderliche Salzs. u. aus der Differenz gegen den Gesamtverbrauch an S. die Menge des Magnesiumcarbonats. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 520. 30/6. New-York. Section [21/5.*].) BODLÄNDER.

W. **Hampe**, *Über die quantitative Analyse der Werkkupfer.* (Forts. v. S. 222.) Die Vermutung MURMANN's, dafs der nicht an Cu gebundene O im Werkkupfer schwerer reduzierbar sei, kann Vf. nicht bestätigen. Sogar synthetisch hergestellte Legierungen von Cu mit Cuproarsenat u. -antimonat, mit Kupferglimmer, mit PbO, Bleiarsenat, Bi_2O_3 und Wismutantimonat wurden sämtlich gleich leicht reduziert. — Zur Cu_2O-Bestimmung erkannte Vf. als einzigen gangbaren Weg das Behandeln des äufserst dünn ausgewalzten oder in zarteste Feilspäne verwandelten Kupfers mit verd., k., säurefreier $AgNO_3$-Lsg. Die Lsg. enthalte höchstens 6 % $AgNO_3$. Man stellt die Lsg. in Eis und schüttet das Kupfer bei 0° ein. Die Rk. beginnt nach einigen Augenblicken und verläuft ohne Gasentw. nach den beiden Rkk.:

$$1.\ Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag;$$
$$2.\ 3Cu_2O + 6AgNO_3 + 3H_2O = 2Cu_2(OH)_3NO_3 + 2Cu(NO_3)_2 + 6Ag.$$

Zur gröfseren Sicherheit läfst man Lsg. samt Nd. 24—36 Stdn. lang stehen. Der ausgewaschene Nd. wird in wenig HNO_3 gel. u. mit wenig HCl gefällt, damit nicht Spuren von Ag gel. bleiben. Im Filtrat von AgCl bestimmt man Cu. — NO-Entw. tritt nur ein, wenn die $AgNO_3$-Lsg. zu konz. ist oder sich erwärmt; ferner bei unzureichender Feinheit des Werkkupfers. Das Fällsilber aus 1 g Kupfer besitzt nur einen Rückhalt von 0,0005 g Cu, entsprechend 0,01 % O. Völlig genau stimmt das durch Kupfer aus $AgNO_3$-Lsg. gefällte Ag niemals mit der theoretischen Menge überein, da etwas kolloidales Ag entsteht, bezw. kleine Mengen des Ag bei der Behandlung mit W. kolloidal werden. Die DEWEY'sche Annahme, dafs bei der Rk. mit $AgNO_3$ Cuprinitrit entstehe (Chem.-Ztg. **1889.** 96; Z. anal. Ch. **30.** 344) hat Vf. bei experimenteller Nachprüfung durchaus nicht bestätigen können. Auch die theoretische Entw. der Rk. seitens DEWEY erscheint Vf. willkürlich. (Schlufs folgt.) Berg-Hüttenm.-Ztg. **56.** 201—3. 25/6. Clausthal. Bergakademie.) HEFELMANN.

A. **Hollard**, *Analyse von Bronzen und Messing auf elektrolytischem Wege.* Die Arbeit enthält keine neuen Methoden, sondern nur eine genaue Vorschrift zur elektrolytischen Bestimmung von Cu, Sn, Zn etc. in Bronzen und Messing, unter Verwendung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123.** 1003. 1063; C. **97.** I. 264) beschriebenen Methoden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1451—53. [21/6.*].) HESSE.

W. **Rassmann**, *Zur Beurteilung der Fruchtsäfte, Fruchtsirupe, Limonadenessenzen und -sirupe.* Vf. knüpft an die Arbeit HEFELMANN's (Z. f. öffentl. Ch. **3.** 171; C. **97.** II. 228) an und wendet sich vor allem gegen die Zulässigkeit eines A.-Gehaltes der „reinen Fruchtsäfte und Fruchtsirupe“, da derselbe geeignet sei, einer kaum nachweisbaren Fälschung durch alkoh. Fruchtessenzen Thür u. Thor zu öffnen. Unter reinen Fruchtsäften und Fruchtsirupen sollen nur direkt aus Früchten durch einfache Vergärung, Pressung u. Einkochen mit Zucker gewonnene Prodd. verstanden werden. Im übrigen fordert Vf. wie HEFELMANN eine Deklaration der sogen. Limonadensäfte u. anderer mit Hilfe künstlicher Zusätze bereiteter Prodd. (Z. f. öffentl. Ch. **3.** 213—14. 24/6. [8/6.] Freiberg. Löwenapotheke.) HEFELMANN.

V. **Kulisch**, *Über den Nachweis von Chloralhydrat im Harne.* Zum Nachweis der nach Genufs von Chloralhydrat im Harne auftretenden Urochloralsäure schlägt Verfasser an Stelle des Verfahrens von KÜLZ (PFLÜGER's Arch. **33.** 321) vor, die auf

ein kleines Volum eingedampfte 24 stündige Harnmenge nach Ansäuern mit verd. Schwefels. dreimal mit 100 ccm Ätheralkohol (2 Tle. Ä., 1 Tl. A.) zu extrahieren u. den vom Ä.-A. befreiten Extrakt mit 100 ccm Salzs., D. 1,06, oder Schwefels., D. 1,1, zu destillieren. Aus der durch Zers. der Urochlorals. gebildeten Glykurons. entsteht Furfurol, das qualitativ im Destillate durch einen Papierstreifen, der mit einer Lsg. von Xylidin (resp. Anilin) in 50%ig. Essigs. benetzt ist, nachweisbar und quantitativ nach STONE und TOLLENS (LIEBIG's Ann. **249**. 235) als Furfuramid bestimmbar ist. Selbstverständlich geben auch andere gepaarte Glykuronsäuren des Harnes dieselbe Rk. (Pharm. Post **30**. 303. 20/6.) SIEGFRIED.

M. Ballo, *Der Nachweis von Talg im Schweinefett.* Die üblichen Verff. zum Nachweis des Talges im Schweinefett lassen im Stich, sobald nur geringe Mengen von Talg zugegen sind. S. GLÖCKNER fand nun, dafs Schweinefett unter gewissen Bedingungen ohne Risse erstarrt, während unter denselben Verhältnissen der Talg Risse bekommt u. Luft enthalten wird. Der Luftgehalt des Fettes ist leicht nachweisbar u. mefsbar. Vf. und GLÖCKNER haben selbst ausgeschm. Fette, Talg und Schweinefett, sowohl in reinem Zustande, als auch in verschiedenen Proportionen mit einander gemengt, unter verschiedenen Verhältnissen erstarren lassen, dann in Chlf. gel. und das entweichende Gas gemessen. Der verwendete App. besteht aus folgenden Teilen: einem birnförmigen Gefäfs von 150 ccm Inhalt, dessen Boden platt u. in dessen Wand, aufserhalb des Gefäfses u. unmittelbar unter dem Halse ein bis nahe auf den Boden reichendes und auf dem unteren Ende nach aufwärts gebogenes Röhrchen angeschm. ist. In den Hals des Gefäfses ist eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Bürette von 7 ccm Inhalt eingeschliffen, am oberen Ende mit einem Glaszapfen und darüber mit einem kugelförmigen Trichter versehen. (Bezugsquelle: Direktor Dr. KISS, Glastechnisch. Inst. d. Polytechn. in Budapest.) In das Gefäfs giefst man 60—70 g geschm. Fett u. bringt es zunächst etwa $1^1/_2$ Stdn. bei Zimmertemperatur zum Erstarren, setzt es dann aber 1 Stde. lang in Eis. Darauf setzt man die Bürette auf u. taucht die ganze Vorrichtung bei offenem Hahn in W., bis der App. damit gefüllt ist. Hierauf schliefst man den Hahn u. läfst aus dem äufseren W.-Behälter so viel W. hinaus, dafs sich nur das untere Gefäfs unter W. befindet, und giefst dann portionenweise in den Kugeltrichter Chlf., das man durch behutsames Öffnen des Hahnes in das untere Gefäfs rinnen läfst. Der Kugeltrichter werde nie ganz leer, sonst entweicht Gas. 100 ccm Chlf. sind genügend. Das aus dem unteren Gefäfs verdrängte W. fliefst durch das Seitenröhrchen in den äufseren Behälter u. schliefslich auch das durch die Gasansammlung in der Bürette verdrängte W. — Reines Schweinefett erstarrte stets luftfrei, bei Anwendung einer grofsen Einwage erstarrt es bisweilen schon bei 3% Talggehalt lufthaltig, in den meisten Fällen bei 6% Talggehalt, bei 9% aber stets. Reiner Talg lieferte 6,5 bis 8,8 ccm Luft, reines Schweinefett 0 ccm, Gemische von Schweinefett mit $33^1/_3$ % Talg 3,2 bis 5,3 ccm Luft, solche mit 9% Talg 0 bis 3,1 ccm Luft, auf 100 g Fett berechnet. Vf. warnt, das Verf. schon jetzt zur quantitativen Talgbestimmung heranzuziehen, glaubt aber, dafs die Methode besser arbeitet als das Butterrefraktometer und die F.-Bestimmung. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11**. 193—97. 27/6. Budapest. Hauptstädt. chem. Nahrungsmittel-Unters.-Anst.) HEFELMANN.

S. Weinwurm, *Über die Untersuchung von Bienenwachs.* Vf. hält an der ursprünglichen HÜBL'schen Methode fest und glaubt, dafs die von BENEDIKT und MANGOLD angegebene Modifikation derselben keinen Vorzug verdient. Eine vollständige Verseifung des Wachses erzielt man, wenn man den Alkohol auf dem Wasserbade ganz abdampft. Man erhält so auch bei Ggw. von Ceresin HÜBL'sche Ätherzahlen, welche den wirklichen Verhältnissen entsprechen. Während echte Wachse mit abnorm hohen Säurezahlen gar nicht selten vorkommen, sondern häufig auf die Verwendung von

stearinsäurehaltigen Kunstwaben zurückzuführen sind, hat man bisher niedrigere Säurezahlen als 19 nicht beobachtet. Vf. untersuchte ein echtes Wachs, welches die Säurezahl 17,8, Ätherzahl 74,5, Verseifungszahl 92,3 u. die Verhältniszahl 4,2 zeigte. Ein solches Wachs wäre nach den bisherigen Normen als gefälscht zu betrachten. Eine Beanstandung einer Wachsprobe sollte daher nur bei ganz abnormen Säure- u. Verhältniszahlen erfolgen. Die sich neuerdings mehrenden Verfälschungen mit Wachskompositionen, welche normale HÜBL'sche Zahlen liefern, entziehen sich, wenn sie nur in geringer Menge zugesetzt sind, der Konstatierung nach der handelsüblichen Wachsanalyse. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, welche den sicheren Nachweis von Paraffin- oder Ceresinzusätzen gestattet. Dieselbe beruht darauf, daſs eine h. wss. Glycerinlsg. die unverseifbaren Bestandteile des Bienenwachses in Lsg. hält, während Paraffin oder Ceresin abgeschieden werden. Man erkennt dann an der mehr oder minder starken Trübung der Glycerinlsg. des Verseifungsrückstandes die genannten Zusätze. (Chem.-Ztg. **21**. 519—20. 30/6.) MEYER.

H. Jay, *Über die Bestimmung des Weinsteins in den Weinen.* Vf. hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Weinsteins (BERTHELOT, FLEURIEU u. REBOUL) an verschiedenen natürlichen und künstlich zusammengesetzten, Kaliumtartrat enthaltenden Lsgg. ausprobiert. Aus seinen Verss., welche einzeln beschrieben werden, folgert Vf., daſs die direkt ungenauen Methoden von BERTHELOT u. FLEURIEU infolge der bei ihnen anzubringenden Korrekturen der Wahrheit stets näher kommen, als die auf Krystallisation beruhenden Methoden, bei denen der Überschuſs nicht immer konstant ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 626—29. 20/6.) HESSE.

H. Tryller, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf.* H. PUCHNER (Landw. Vers.-Stat. **46**. 221; C. **95**. II. 804) hat Analysen veröffentlicht, welche zeigen, daſs ganz verschiedene Werte für den Trockengehalt von Torfproben erhalten werden, je nachdem, ob bei 105° oder über Schwefels. getrocknet wird, oder ob die bei 105° getrocknete Probe über Chlorcalcium oder Schwefels. abgekühlt wird. Vf. zeigt, daſs die groſsen Differenzen nicht durch die Methode begründet sind, und daſs auch bei langem Erhitzen im Luftbade die Gewichtszunahme nur eine durch Oxydation unbedeutende ist. Die Trockenbestimmung durch Trocknen über Schwefels. oder Phosphorsäureanhydrid giebt für die meisten Zwecke mit dem Trocknen bei 105° genügende Übereinstimmung. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 145—61. 14/6. Bremen. Chem. Lab. d. Moor-Versuchs-Stat.) SIEGFRIED.

K. Andrlik, *Quantitative Bestimmung des Invertzuckers nach Peška's Methode und die Verwendbarkeit derselben in der Zuckerpraxis.* Die Verss. mit der PEŠKA'schen Methode (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **7**. 372; C. **95**. I. 1044) zeigten, daſs die Hauptbedingung für eine genaue Titration die Herstellung einer thunlichst farblosen oder wenig gelblichen Zuckerlsg ist, ferner daſs in Füllm. und Rohzuckern nur so unbedeutende Mengen von reduzierenden Stoffen vorhanden sind, daſs bei Anwendung von 100 ccm der Oxydationsmischung nach PEŠKA gar nicht gearbeitet werden kann, da bei 10%igen Füllmasselsg. bis 1 l Zuckerfl. zur Entfärbung nötig sein würde. Bei Rübensäften wurden befriedigende Ergebnisse erhalten. — Die Resultate der Verss. mit Invertzucker hat Vf. in eine Kurve eingetragen, u. zwar so, daſs deren Abszisse der in 100 ccm Invertzuckerlsg. enthaltene Invertzucker in Grammen bedeutet; die zugehörige Ordinate giebt dann die Anzahl Kubikzentimeter derselben Lsg. an, welche zur Entfärbung von PEŠKA's Lsg. eben hingereicht hat. Zwei Kurven zeigen die Resultate bei Anwendung von 100 ccm Kupferammoniummischung an, und zwar die eine derselben für bloſsen Invertzucker, die zweite für Invertzucker bei Ggw. von 10 g Saccharose in 100 ccm Lsg. Eine 3. Kurve gilt für 50 ccm PEŠKA'scher Lsg. für Invertzucker bei Vorhandensein von 10 g Saccharose in 100 ccm Lsg., drei

weitere Kurven gelten für 10 ccm PEŠKA's Lsg. zur Bestimmung kleiner Invertzuckermengen bei Abwesenheit oder Ggw. von Saccharose.

Die Frage, ob ein und dieselbe Kurve in allen ihren Punkten gleich empfindlich für die Bestimmung des Invertzuckers ist, verneint Vf. Aus der Richtung der Kurven und den Daten, auf welchen sich jene aufbauen, ersieht man nämlich, daſs die Differenzen im Verbrauch von Kubikzentimetern der zur Entfärbung der PEŠKA'schen Lsg. erforderlichen Zuckermenge für eine u. dieselbe Invertzuckermenge in verd. Lsg. gröſser sind, als in konzentrierter und auſserdem noch bei jeder Kurve verschieden. Lsgg., welche 150 mg Invert in 100 ccm enthalten, können nicht mehr genau titriert werden, da ein Fehler von mehr als 0,01 ccm entsteht, der bereits 2 mg oder mehr als 1,3% der ganzen Menge entspricht. Im allgemeinen kann gesagt werden, daſs, je gröſsere Mengen der PEŠKA'schen Lsg. verwendet werden, desto konzentriertere Invertzuckerlsgg. mit gleicher Genauigkeit zur Titration benutzt werden können.

Nach PEŠKA kommt 1 g Saccharose hinsichtlich Reduktionswirkung 2,4—2,9 mg Invertzucker gleich. Vf. fand daſs die Saccharose allein, bei Abwesenheit von Invertzucker fast keinen bemerkbaren Einfluſs auf die Kupferammoniumlsg. ausübt. Verd. Saccharoselsg. (2,5 g in 100 ccm) zeigte bei Anwesenheit von Invertzucker eine gröſsere Reduktionsfähigkeit, als eine konzentrierte (10 g : 100 ccm) Lsg. Schlieſslich wurde stets gefunden, daſs die Reduktionsfähigkeit der Saccharose desto mehr abnimmt, je verd. die Lsg. des sie begleitenden Invertzuckers ist. — Vf. erläutert ferner die Anwendung der Kurven für Invertzucker und Saccharose bei Bestimmung des ersteren in Rüben-, Diffusionssäften etc.

Um die PEŠKA'sche Methode zur direkten Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe und den frischen Schnitzeln zu verwenden, bereitet man mittels Digestion eine gröſsere Saftmenge, ermittelt die Polarisation in 100 ccm des Gemisches, setzt dann behufs Entfernung des zur Läuterung zugesetzten Bleiessigüberschusses Natriumsulfat hinzu, verd., bis in 100 ccm eben 2,5 g Saccharose enthalten sind, mischt, filtriert u. titriert 10 ccm Kupferammoniumlsg. bis zur gänzlichen Entfärbung, bezw. bis zur schwachen Gelbfärbung mit der so bereiteten Zuckerlsg. Nach der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Saft ermittelt man mit Hilfe der Kurve E die entsprechende Invertzuckermenge in 100 ccm Digestionssaft. — Bei saturierten Säften, Dicksäften, Füllmassen wird die 5—10fache Normalmenge der Füllmasse, Abläufe etc. mittels eines kleinen Überschusses von Bleiessig geklärt, auf 1 l verd., filtriert und polarisiert. Auf Grund der Drehung wird das Filtrat unter Zusatz von Natriumphosphat oder -sulfat (nicht Soda) derart verd., daſs in 100 ccm 10 g Saccharose enthalten sind, wieder filtriert und dann titriert (10 ccm Kupferlsg.).

Die qualitative Unters. der Füllmassen auf Invertzucker geschieht derart, daſs die 5fache normale Füllmassemenge in $^1/_2$ l gelöst, mit Bleiessig geklärt und dann polarisiert wird; aus der Polarisation berechnet man die nötige Verd., um nach Zusatz von Na_2SO_4 eine Lsg. von 10 g Saccharose in 100 ccm zu erhalten, filtriert, setzt 150 ccm dieser Fl. zu 10 ccm PEŠKA's Lsg. zu, erwärmt auf 85° und wartet 5 Minuten: ist die Entfärbung der Kupferlsg. während dieser Zeit nicht eingetreten, so kann die Füllm. bestimmt als invertzuckerfrei gelten. Vf. erachtet schlieſslich das PESKA'sche Verf. in allen den erwähnten Fällen für die Zuckerpraxis als brauchbar. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 569—83. 28/6. Vers.-Stat. f. Zuckerind. Prag.) PROSKAUER.

W. Schmitz-Dumont, *Versuche über Ersatz des Hautpulvers bei Bestimmung der Gerbstoffe.* Die Beschaffung eines guten Hautpulvers ist mit groſsen Schwierigkeiten verknüpft. Trotz aller Kautelen resultiert aus bester Blöſse oft ein Prod., das wegen zu hoher Substanzabgabe an W., wegen zu horniger oder zu leimiger Be-

schaffenheit für genaue Analysen unbrauchbar ist. Bei Verss. über Ersatz des Hautpulvers griff Vf. zuerst zu Gelatine, die mit Alaun- oder CrO_3-Lsgg. gehärtet war. Beide Präparate entsprachen nicht den analytischen Anforderungen. Vf. ging nun zur *Formalingelatine* über. Das Handelspräparat wurde wegen des hohen Preises und seines beträchtlichen Trioxymethylengehaltes verworfen u. ein Prod. unter Anlehnung an die von E. Beckmann für die quantitative Best. von Gelatine u. Caseïn mittels Formalin gegebenen Vorschriften bereitet. Dickes, wolliges, keine in W. l. Stoffe haltendes Filtrierpapier wurde mit ll. 10%ig. Gelatinelsg. gründlich durchtränkt, auf Glasstäben horizontal gelagert, an der Luft getrocknet, hierauf 24 Stdn. in 2%ig. Formalinlsg. belassen und bei 95° getrocknet. Die Papierbogen zeigten nun eine hornige, an Celluloid erinnernde Beschaffenheit. In Streifen zerschnitten wurde sie auf einer Glockenmühle (eine gewöhnliche Kaffeemühle genügt) gemahlen. Es resultierte ein wolliges Pulver, das dem Hautpulver täuschend ähnlich sah. Dies Pulver wurde nochmals 24 Stdn. mit 2%ig. Formalinlsg. behandelt, gut von der Fl. abgepreſst u. bei 100° getrocknet, bis eine Probe von 50 g binnen 30 Min. nicht mehr als etwa 0,05 g an Gewicht verlor. Zur Entfernung von zurückgehaltenem Trioxymethylen, wurde nunmehr das Präparat in einem Koch'schen Extraktionsapparat (Dingl. Pol. J. **267**. 513) mit h. W. extrahiert, bis 100 ccm ablaufenden W. mit alkal. Resorcinlsg. keine Rk. auf HCOH mehr gab (Lebbin, Pharm. Ztg. **42**. 18; C. **96**. II. 930). Hierauf wurde gut abgepreſst und auf dem Wasserbad getrocknet, bis das Pulver sich völlig trocken anfühlte. — Zur Prüfung auf Substanzabgabe an W. wurden 30 g des Präparates mit 400 ccm W. unter häufigem, kräftigem Schütteln 24 Stdn. in Berührung gelassen; 300 ccm der klar abfiltrierten Fl. verdampft, hinterlieſsen 0,0023 g Rückstand, d. h. einen für Gerbstoffbestimmung ganz unwesentlichen Betrag. Bei Vergleichen dieses Hautpulversurrogats mit gutem Hautpulver in parallelen Gerbstoffbestimmungen von Fichten- und Eichenrinde ergab sich, zumal bei anfänglichem Erwärmen auf 35—40° zur besseren Gerbstoffabsorption, ein recht günstiges Resultat mit Vfs. Präparat. — Bei Darst. von groſsen Mengen des Präparates wurden so günstige Ergebnisse nicht erlangt, was vermutlich auf unzureichende Trockenvorrichtungen u. a. zurückzuführen ist. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 209—12. 24/6. [9/6.] Tharand. Chem. Lab. d. Kgl. Forstakademie.) Hefelmann.

F. Filsinger, *Zur Jodzahl der Kakaobutter.* K. Dieterich (Helfenberger Ann. **1896**. 189) hatte behauptet, daſs Vfs. Hinweis auf die durch Abspaltung freier Fettss. bedingte Erhöhung der Jodzahl wohl theoretisch richtig sei, praktisch aber nicht zutreffe; denn eine Kakaobutter mit dem Säuregrad 17,96 habe die Jodzahl 35,15 und eine andere mit dem Säuregrad 11,76 die Jodzahl 35,56 ergeben. Dieterich's Beweisführung versagt nach Vfs. Ansicht erstens deshalb, weil derselbe mit Handelsware u. nicht mit selbst dargestelltem Material arbeitete, u. zweitens, weil Dieterich nicht ermittelt hat, welche Jodzahl die betr. Proben im säurefreien Zustande besaſsen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 212. 24/6. [3/6.] Dresden. Öff. chem. Lab. Vf.'s.) Hefelm.

J. Lewkowitsch, *Beiträge zur Analyse der Fette. VIII. Die Acetylzahl.* Das von Benedikt u. Ulzer (Monatshefte f. Chemie **8**. 41; C. **87**. 468) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Acetylzahl der Fettsäuren ist, wie der Vf. (J. Soc. Chem. Ind. **9**. 842; C. **90**. II. 855) gezeigt hat, deshalb wertlos, weil die SS. durch die Einw. des Essigsäureanhydrids teilweise in ihre Anhydride verwandelt werden, die bei der Bestimmung der Acetylzahl durch Verseitung wieder hydrolysiert werden. Besser ist es, die an Stelle der alkoh. Hydroxylgruppe getretene Acetylgruppe direkt nach Dest. der Essigs. im Destillat zu bestimmen. Es ist aber nicht notwendig, von den Fettsäuren auszugehen; vielmehr ist es einfacher, direkt die Fette mit Essigsäureanhydrid zu behandeln u. die aufgenommenen Acetylgruppen direkt zu bestimmen. Man kocht 10 g des Fettes 2 Stunden mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid

am Rückflufskühler und kocht sodann das Gemisch mit mehreren 100 ccm W. eine halbe Stunde, wobei zur Vermeidung des Stofsens ein CO_2-Strom durch die Fl. geleitet wird. Man hebert das W. ab und wäscht die ölige Schicht, bis alle Essigs. entfernt ist. Die Gewichtszunahme des Öles giebt einen ersten Anhalt dafür, ob u. wieviel Acetyl aufgenommen worden ist. Man verseift 2—4 g der Substanz u. bestimmt die Menge der Essigs. durch den Destillationsprozefs oder den Filtrationsprozefs. Bei ersterem setzt man einen Überschufs von Schwefels. nach der Verseifung hinzu u. destilliert wie bei der REICHERT'schen Methode etwa 500—700 ccm W. ab. Man titriert das Destillat mit $^1/_{10}$-Normalalkali und Phenolphtaleïn. Beim Filtrationsprozefs mufs man für die Verseifung eine genau abgemessene Menge Alkali anwenden, nach der Verseifung die genau äquivalente Menge Schwefels. zusetzen u. im Filtrat die Essigs. titrieren. Der Verbrauch an $^1/_{10}$-Normalalkali wird in beiden Fällen mit 5,61 multipliziert u. durch das Gewicht der acetylierten Substanz dividiert. Als Acetylzahl bezeichnet der Vf. die Anzahl Milligramm KOH, die zur Neutralisation der Essigs. verbraucht werden, welche bei der Verseifung von einem Gramm des acetylierten Öles oder Fettes erhalten werden. Die Acetylzahl betrug für Ricinusöl 146—149, für Baumwollsamenöl 22—25, für Olivenöl 13,5, für Leinöl 7, für Krotonöl 40—53, für Kokosnufsöl 57, für Butterfett 45. Zu berücksichtigen ist bei den letzten drei Fetten der Gehalt an flüchtigen Fettss., bei Wachsarten der Gehalt an Alkoholen, da diese gleichfalls acetyliert werden. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 503—6. 30/6. Manchester. Section [7/5.*].) BODLÄNDER.

A. Aignan, *Bestimmung von Harzöl im Terpentinöl.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 944; C. **90**. I. 221) angegebene Methode ist nur bei einem Gehalt von 2% Harzöl anwendbar. Mittels des folgenden Verf. läfst sich 1% und weniger nachweisen. Bei der fraktionierten Dest. von Terpentinöl konstatiert man eine stetige Verminderung des Drehungsvermögens. Das gleiche findet bei Terpentinöl statt, welches mit Harzöl versetzt ist. Aber hierbei erhält der Rückstand eine bedeutend niedrigere Drehung, als der des reinen Öles zeigt:

	250 ccm	I. Fraktion 50 ccm	II. Fraktion 50 ccm
Reines Öl	—61° 26′	—68° 20′	—66° 9′
Öl mit 3% Harzöl	—57° 2′	—68° 20′	—66° 21′
Öl mit 5% Harzöl	—54°	—68° 6′	—66° 19′

	III. Fraktion 50 ccm	IV. Fraktion 30 ccm	Rückstand 70 ccm
Reines Öl	—64° 8′	—64° 8′	—51° 5′
Öl mit 3% Harzöl	—63° 7′	—63° 7′	—26° 21′
Öl mit 5% Harzöl	—64° 45′	—64° 45′	—28° 6′

Durch Prüfung des Drehungsvermögens des Destillationsrückstandes ergiebt sich also direkt die Fälschung, u. kann der Zusatz von Harzöl daraus berechnet werden. Setzt man n% Harzöl zum Terpentinöl, so wird das Drehungsvermögen (20 mm) um n × 5° 30′ wenigstens erniedrigt. — Destilliert man ein nur 0,5% Harzöl enthaltendes Terpentinöl bei 6 mm Druck, so kann man einen rechtsdrehenden Rückstand erhalten. Dieses ist ein entscheidender Beweis für die Ggw. von Harzöl, da Terpentinöl stets nur einen linksdrehenden Rückstand giebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1367—68. [14/6.*].) HESSE.

A. Villiers, *Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen.* Die Wirkung der Mangansalze als Mineralfermente kann als bequemes Verf. zur Zerstörung organischer Substanzen benutzt werden. Die Substanz wird mit HCl, welche mit 2—3 Vol. H_2O verd. ist, in einen Kolben gebracht, durch ein Hahnrohr mit einigen Tropfen einer Mangansalzlsg. und mit wenig HNO_3 versetzt, welche im Maſse, wie sie verbraucht wird, wieder ersetzt wird. Das Gemenge wird mäſsig erwärmt. Es bilden sich hierbei fast reine CO_2 und N, die ganze Operation verläuft sehr regelmäſsig und ohne B. riechender Substanzen. Die entstehenden Prodd. sind ähnlich, wie sie bei der Einw. von K-Chlorat u. HCl gewonnen werden. Die ganze Operation ist aber leichter zu leiten. Organe, wie die Leber, Milz, Lunge etc., werden in wenigen Minuten gel., Muskelfasern werden erst nach einer Stunde gel. Es verbleibt nur ein geringer Fettrückstand, welcher der oxydierenden Einw. des Gemenges widersteht. Die Operation wird beendigt wie bei dem Chloratverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1457—58. [21/6.*].) Hesse.

S. **Aisinman**, *Die Löslichkeit der Mineralöle in absolutem Alkohol.* Die Unterss. hatten das Ziel im Auge, durch die Löslichkeit der Mineralöle in absol. A. über die Provenienz eines Rohöles Aufschluſs zu erhalten. Da sich die Rohöle selbst sehr wenig zur Best. ihres Löslichkeitsverhältnisses in A. eignen, war Vf. auf die Rohölfraktionen angewiesen; da ferner die Benzine von Rohölen verschiedener Provenienz mit absol. A. in jedem Verhältnis mischbar sind, so kamen hierfür nur die schweren Rohölfraktionen in Betracht. Die von Riche u. Halphen (J. Pharm. Chim. 1894. 289; C. **94**. II. 822) in Vorschlag gebrachten Petroleumfraktionen, D. 0,800, liegen für diesen Zweck viel zu niedrig, vielmehr dürften die von D. 0,835 an beginnenden Fraktionen Differenzen in ihrer Löslichkeit in A. geben, die mit steigender D. immer prägnanter werden. Namentlich gebrauchen die über 250° C. sd. Anteile der KW-stoffe ihr mehrfaches Vol. absol. A. zur Auflsg., das Überwiegen der unter 250° sd. Bestandteile in einem Gemisch von KW-stoffen beider Arten vermag sogar zu bewirken, daſs auch die über 250° C. sd. Fraktionen mit absol. A. leicht mischbar sind.

Zur Feststellung der Herkunft eines Rohöles destilliert man 100 ccm Rohöl ab und fängt die zwischen 250—277° C. übergehende Fraktion getrennt auf. Zu 5 ccm dieser Fraktion wird absol. A. (D. 0,705) unter kräftigem Umschütteln nach u. nach zugegeben, bis die ursprünglich entstandene Trübung verschwindet, und die Lsg. klar erscheint.

Vf. ist im Begriffe, eine groſse Reihe von Verss. nach obigem Verf. durchzuführen, u. zwar nicht nur mit Rohölen verschiedener Herkunft, sondern auch mit mehreren Repräsentanten eines und desselben Fundortes.

Die Unterss. von Engler und Jezioroński (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2501; C. **95**. II. 1015) über die Einw. konz. Schwefels. auf Rohölfraktionen verschiedener Herkunft führten zu dem Schlusse, daſs im allgemeinen wohl die unter 150° C., auch wohl die bis 200° sd. Teile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten KW-stoffen bestehen, daſs aber in den über 200° übergehenden Anteilen, vornehmlich ungesättigte KW-stoffe enthalten sind. Diese Ansicht findet auch bezüglich der Löslichkeit der Fraktionen in A. eine Stütze. (Schluſs folgt.) (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **4**. 161—63. 25/6.) Proskauer.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Verfahren und Apparate, n. gen. **Heinrich Hirzel**, Leipzig-Plagwitz, *Eine Ausführungsform der durch Patent Nr. 88 953 geschützten Vorrichtung an Destilla-*

tions- und Absorptionskolonnen. (DRP. 91717. 2/10. 96. — Zus.-Pat. zu 88953. 17/3. 96.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1015.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Verdampf- und Destillierverfahren mit mehrfacher Wärmeausnutzung.* Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Vorrichtung, welche aus mehreren konzentrisch zu einander gelagerten, sich drehenden Trommeln besteht, von denen die äufserste geheizt wird. Die auf der Innenwandung dieser Trommel sich bildenden Dämpfe dienen zur Beheizung der nächstinneren Trommel, wobei das durch die Wärmeübertragung an der Aufsenfläche der inneren Trommel gewonnene Kondensat aufgefangen und abgeleitet wird. (Patentbl. **18**. 354. DRP. 91318. 27/8. 95.)

Kälteerzeugung. **Carl Koppel**, Salzwedel, *Vorrichtung zum Kühlen von Flüssigkeiten mittels expandierender Luft.* Die zu kühlende Fl. rieselt auf dachförmig übereinander angeordneten Wellblechen — und zwar auf der einen Serie von Blechen von der Mitte nach den Seiten und von den darunter befindlichen von den Seiten nach der Mitte u. sofort — herab; unter den Wellblechen sind eine Anzahl Rohre angeordnet, aus denen die Prefsluft nach unten hin ausbläst, über die zu kühlende Fl. des darunter befindlichen Wellbleches hinwegströmt und den Wrasen mit fortreifst. (Patentbl. **18**. 304. DRP. 91262. 9/8. 96.)

Aktiebolaget Separator, Stockholm, *Cylindrischer Berieselungskühler mit innen und aufsen wirksamer Kühlfläche und wagrecht verlaufenden Kammern für die Kühlflüssigkeit.* (DRP. 91294. 25/7. 96.)

Wasserreinigung. **Oscar Schmidt**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Abwässern.* Der nach dem Wasserreinigungsverf. gemäfs Pat. 87417 erhaltene Schlamm läfst sich vorteilhaft dadurch verwerten, dafs man ihn von Fetten und Seifen durch Extraktion befreit und darauf mit den Endlaugen der Melassespiritus- oder Melasseentzuckerungsfabrikation vermischt. Die erhaltenen Kuchen werden verkokt, wobei aufser Leucht- und Heizgas der Stickstoff in Form von Ammoniakwasser gewonnen wird. (Patentbl. **18**. 394. DRP. 92238. 15/3. 95. — II. Zus.-Pat. zu 87417. 18/4. 93.; vgl. C. **96**. II. 614. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 702 und I. Zus.-Pat. 89944.; vgl. C. **97**. I. 1143.)

H. Ebeling, Liedingen b. Vechelde, Kr. Braunschweig, *Vorrichtung zum Reinigen von Flüssigkeit.* Dieselbe ist eine Schleuder, deren Wandungen aus Eisen bestehen, welche im magnetischen Feld starker Elektromagnete rotieren. Unter der gemeinsamen Einw. der Fliehkraft und des Magnetismus soll eine ausgiebige Abscheidung und Ablagerung der schwebenden Teilchen erfolgen. Die Schleuder wird am einfachsten durch den zu verwendenden elektrischen Strom in bekannter Weise zur Rotation gebracht. (Patentbl. **18**. 318. DRP. 91176. 8/6. 95.)

Adolph Schröder, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung eines längere Zeit wirksam bleibenden Gemisches von Magnesia und kohlensaurem Natron.* Ein zur *Wasserreinigung* dienendes Gemisch aus Magnesia und kohlensaurem Natron läfst sich dadurch als ein längere Zeit haltbares und wirksames, trocknes Prod. herstellen, dafs man Magnesia mit einer konz., eventl. durch Schmelzen von Krystallsoda hergestellten Lsg. von kohlensaurem Natron versetzt und trocknet. (Patentbl. **18**. 356. DRP. 91231. 15/10. 95.)

Kurth, Bremen, *Vorrichtung zur Ergänzung des zu filtrierenden Wassers von Filteranlagen.* Der Schwengel eines gewöhnlichen Pumpbrunnens ist mit einem anderen in der Weise verbunden, dafs bei der üblichen Entnahme des filtrierten W. durch die zweite Pumpvorrichtung Rohw. auf die Filterschicht gefördert wird, so dafs dem Filter ebensoviel unreines W. zugeführt wird, als reines ihm entnommen wurde. (Patentbl. **18**. 354. DRP. 91290. 25/4. 96.)

Elektrochemie. **William Morison**, Montclair, New-Jersey, V. St. A., *Tragbare galvanische Batterie.* (DRP. 91049. 11/6. 95.)

Friedrich Mayer, in Kalk b. Köln a/Rh., *Depolarisationsmasse für galvanische Elemente.* Die Depolarisationsm. wird dadurch hergestellt, dafs poröse Substanzen, wie Kohlenpulver, Braunstein, Thon, Kieselguhr etc. oder ein Gemenge derselben mit den Halogenadditionsprodd. des Hexamethylentetramins gemischt werden. Die

porösen Substanzen können auch mit Hexamethylenaminlsg. getränkt u. die Halogene darauf in Dampfform, Lsg. oder elektrolytisch niedergeschlagen werden. (Patentbl. **18.** 378. DRP. 92102. 23/5. 96.)

Fr. Schneider, Triberg i. Schwarzwald, *Elektrode für elektrische Sammler.* Die liegend angeordneten Elektroden bestehen aus Röhren, welche nicht vollständig mit wirksamer M. gefüllt sind. Die Röhren sind aus Metall oder Isolierstoff hergestellt und oberhalb der Massefüllung mit Löchern versehen. (Patentbl. **18.** 325. DRP. 91137. 27/5. 96.)

Franz Grünwald, Schöneberg-Berlin, *Dreiteilige Sammlerelektrode.* (DRP. 91970. 9/5. 96.)

Fritz Dannert u. **Joh. Zacharias**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung des Bleisulfates aus Sammlerelektroden.* Das Bleisulfat, mit welchem sich geladene Sammlerelektroden überziehen, wird dadurch entfernt, dafs dieselben mit einem Bade von Ätzbarytlsg. behandelt werden. (Patentbl. **18.** 397. DRP. 92276. 19/1. 96.)

Carl Luckow, Köln-Deutz, *Verfahren zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen.* Zur Darst. von Bleiweifs, basischem Kupfercarbonat etc. dienen Elektroden von Blei oder Kupfer, die in ein Bad von Alkalisalzen tauchen. Es hat sich gezeigt, dafs die Abscheidung der herzustellenden Salze am ausgiebigsten ist, wenn gewisse Bedingungen, besonders eine bestimmte Verdünnung, innegehalten werden. Sie beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ $^0/_0$, die Spannung 2—3 Volt. (Patentbl. **18.** 356. DRP. 91707. 4/12. 94.)

Ernst Hasse, Friedrichshütte, O.-S., *Verfahren zur Auslaugung des Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen.* Die bei der Elektrolyse schwefelsaurer Kupferlaugen fallenden silberhaltigen Anodenschlämme werden, falls sie bereits Schwefels. oder schwefelsaure Salze in genügender Menge besitzen, für sich allein, sonst unter Zusatz von Sulfaten oder von Schwefels. geglüht. Das hierbei entstandene Silbersulfat wird sodann durch Auslaugen gewonnen. (Patentbl. **18.** 329. DRP. 91899. 23/6. 96.)

Richard Rösel, Darmstadt, *Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination.* Um bei der elektrolytischen Raffination von Blei etwa vorhandene Edelmetalle, insonderheit Silber zu gewinnen, werden unter Benutzung des unreinen Bleies als Anoden dem Elektrolyten (Bleinitrat) von vornherein Substanzen zugesetzt, wie Halogenwasserstoffss. und deren Salze, welche mit Silber unl. Verbb. bilden, während ihre Bleiverbb. in geringen Mengen l. sind. (Patentbl. **18.** 380. DRP. 92022. 24/1. 96.)

Siemens und **Halske**, Berlin, *Verfahren zur Extraktion von Metallen.* Die ungerösteten, fein verteilten Erze werden bei gewöhnlicher Temperatur trocken chloriert. Die entstandenen Metallchloride werden sodann durch folgeweises Auswaschen mit verschiedenartigen Waschlaugen getrennt von einander gewonnen und aus den gewonnenen Lsgg. durch Elektrolyse die Metalle niedergeschlagen und hierbei die gesamte, beim Chlorieren verbrauchte Chlormenge wieder gewonnen. Diese, sowie der Elektrolyt (die regenerierte Waschlauge) wandern in den Betrieb zurück. (Patentbl. **18.** 380. DRP. 92023. 28/3. 96.)

Eduard Jordis, München, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus milchsäurehaltigen Bädern.* Die Elektrolyse erfolgt unter Verwendung von milchsauren Salzen als Elektrolyt, gegebenenfalls unter Zusatz von Milchs. oder milchsauren Salzen, namentlich der Alk. als leitenden Zusätzen. Die milchsauren Metallsalze werden entweder als solche zugesetzt oder aber erst im Bade erzeugt, z. B. durch doppelte Umsetzung zwischen Metallsulfaten u. milchsaurem Kalk oder Baryt. (Patentbl. **18.** 383. DRP. 92132. 5/6. 95.)

Robert Rauscher, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von galvanoplastischen Formen.* Von dem zu vervielfältigenden Gegenstande wird ein Abgufs in Gips oder dergl. gemacht. Sodann wird zu dieser Form ein Deckel derart angefertigt, dafs letzterer ungefähr die Gestalt der Form besitzt und, wenn aufgelegt, sich etwa 3 mm von ihr entfernt befindet. Die Form wird hierauf mit chromsäuregesättigtem Rosmarinöl bepinselt, mit einem dünnflüssigen heifsen Brei aus Leim u. Glycerin, über den wiederum eine heifse konz. Chromsäurelsg. gegossen wird, ausgefüllt, worauf das Ganze durch Aufsetzen des Deckels fest zusammengeprefst wird. Nach dem Er-

kalten kann der Leimgufs aus der Prägeform gehoben und nach nochmaligem Bepinseln mit dem chromsäurehaltigen Öl dem Licht ausgesetzt werden, wodurch er gegen Wärme und Nässe unempfindlich wird. Die Leimform wird nunmehr eingefettet und in bekannter Weise mit Graphit und Bronzepulver elektrisch leitend gemacht. Die leitende Schicht bestreicht man mit Guttaperchalsg., hierauf mit einem Lack. Nach dem Trocknen desselben giefst man flüssige Wachsm. darüber u. löst nach dem Erhärten derselben die elektrisch leitende, durch die Wachsm. verstärkte Haut aus der elastischen Leimform heraus. Die erstere wird noch blank graphitiert und ist dann zur Benutzung fertig. (Patentbl. **18**. 381. DRP. 91900. 1/10. 96.)

Kohlensäure. **Moritz Treitel** und **Otto Alius**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure.* Man läfst die Kohlens. aus Gasgemischen durch Alkalilauge absorbieren, um sie dann, wie beim Ozouf'schen Verfahren, durch Erwärmen wieder auszutreiben. Diesen Prozefs gestaltet man kontinuierlich, indem man die Flüssigkeit nach Absorption der Kohlensäure teilt und den einen Teil direkt, den anderen erst nach dem Entgasen, der absorbierenden Fl. wieder zufügt. Das Mischen von Gas u. Lauge geschieht in einer Strahlpumpe. (Patentbl. **18**. 356. DRP. 91502. 21/2. 95.)

W. Raydt, Stuttgart, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen.* Das bekannte Ozouf'sche Kohlensäurereinigungsverf. soll dadurch eine Verbesserung erfahren, dafs man an Stelle der Carbonatlauge — wie bereits vor dem vorgeschlagen ist — trockenes Carbonat — zur Absorption der Kohlensäure verwendet. Die Austreibung der Kohlens. erfolgt dann leichter. Da aber zur B. von Bicarbonat bei der Absorption eine grofse Menge W. nötig ist, so wird dessen berechnete Menge durch Spritzrohre dem auf Horden verteilten Monocarbonat zugeführt. Ist die Umb. des Monocarbonats beendet, so leitet man den Gasstrom einem zweiten, gleich eingerichteten Absorptionsapp. zu; aus dem ersten treibt man die absorbierte Kohlens. in reinem Zustand dadurch aus, dafs man die unter den Horden befindlichen Heizvorrichtungen (Heizschlangen) in Thätigkeit treten läfst. (Patentbl. **18**. 302. DRP. 91169. 31/5. 95.)

Metalle. **Henry Anwyl Jones**, Brooklyn, *Retortenofen zum Reduzieren von Eisenerzen.* Der Ofen besteht aus zwei übereinander angeordneten Teilen, einem Vorreduktions- u. einem Fertigreduktionsofen, welche durch Kanäle in Verb. stehen. Beide Öfen enthalten eine Anzahl stehender Retorten, die aus einzelnen Kacheln zusammengebaut, entweder eine gerade oder zickzackartige Form haben u. von Heizkanälen umgeben sind. Das durch Meng- u. Zuführungsapparate den Retorten des oberen Vorreduktionsofens zugeführte Erzkleinkohlegemisch sinkt in diesen herab und gelangt in die Retorten des Fertigreduktionsofens, aus dem das Metall in einen mit ihm verbundenen Schmelzofen gelangt. (Patentbl. **18**. 304. DRP. 90961. 19/8. 96.)

Emil Servais, Luxemburg u. **Paul Gredt**, Esch a. Alz, *Einrichtung zum Einführen von Eisenschwamm in ein Eisenbad.* Der nach irgend einer der bekannten Methoden erhaltene Eisenschwamm wird durch einen unter der Schlackendecke des Eisenbades mündenden, schrägliegenden Kanal mittels Förderschraube oder dgl. in das Eisenbad gedrückt, woselbst seine weitere Verarbeitung ohne Gefahr einer Reoxydation erfolgt. Die Erzeugung des Eisenschwammes geschieht zweckmäfsig erst in dem von einer Flamme oder dgl. umspülten Zuführungskanal aus Erz und beigemengten Reduktionsmitteln. (Patentbl. **18**. 323. DRP. 91282. 25/10. 95.)

Emil Servais, Luxemburg u. **Paul Gredt**, Esch a. Alz, *Verfahren zur direkten Erzeugung von Eisenschwamm aus Eisenerzen.* Um aus phosphorhaltigen Eisenerzen nur das Metall, nicht aber auch den Phosphor zu reduzieren, werden die Erze mit Kohle gemischt, worauf in das auf Dunkelrotglut erhitzte Gemenge Wasserdampf geleitet wird. Dieser setzt sich mit der Kohle in Wassergas um, welches bereits bei einer so niedrigen Temperatur reduzierend auf das Erz einwirkt, bei der eine Reduktion der Phosphate noch nicht eintritt. Der Prozefs kann auch so geleitet werden, dafs Erz u. Kohle, statt gemischt, in-, über- oder nebeneinander befindlichen Schichten erhitzt werden, wobei der Wasserdampf zuerst in die Kohle geleitet wird, u. das entstandene Wassergas das Erz durchstreicht. (Patentbl. **18**. 357. DRP. 91602. 3/4. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 19. Juli 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 6. 11. August.

Apparate.

Heinrich Göckel, *Apparat für Löslichkeitsbestimmungen in siedenden Flüssigkeiten.* In Fig. 42 ist *c* das die Substanz und das Solvens aufnehmende Kölbchen. Es wird Solvens nur so weit zugegeben, dafs sein Spiegel unterhalb des Korkes steht, welcher das wattegefüllte Filterrohr *a* mit dem Rohr *b* verbindet. *d* ist ein Rückflufskühler, ebenso *k*. Während das Lösungsmittel sd., wird durch *g* Luft zugeführt, um Eintritt der Lsg. in *b* zu verhindern und die Fl. in *c* fortwährend in Bewegung zu halten. Soll die Lsg. zur Wägung etc. nach *f* filtriert werden, so wird *k* durch

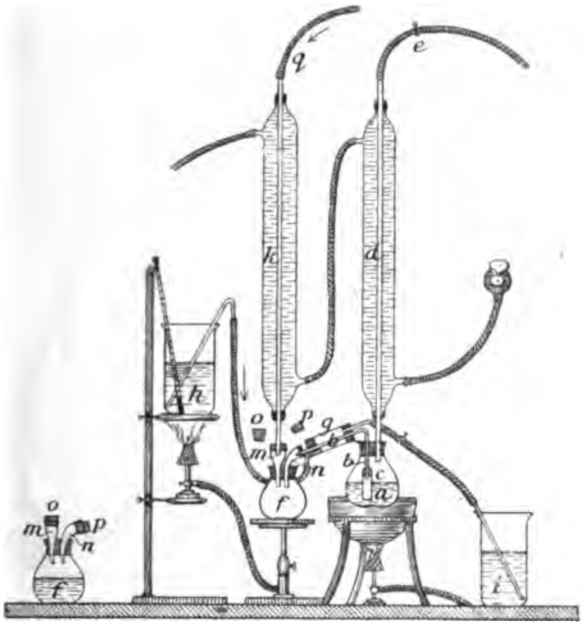


Fig. 42.

Schlauch *e* mit *d* verbunden. Während nun die sd. h. Lsg. nach *f* übertritt, wird aus *h* in den Heizmantel *g* W. geleitet, dessen Temperatur 1—2° über Kp. des Solvens liegt, und so ein Ausscheiden von Substanz in *b* verhindert. Der Vorstofs *n*, welcher *f* an *b* anschliefst, schliefst Abscheidung von Substanz in dem aus *g* hervorragenden Teil von *b* aus. Gewogen wird *f* mit den Vorstöfsen *m* u. *n* verschlossen durch Korke *o* und *p*, wie die separate Darst. von *f* zeigt. *m*, *n*, *o*, *p* können auch als entsprechende Schliffstücke gefertigt werden. Mit diesem App. ermittelte Vf. folgende Daten:

1 Tl. *Caffeïn*, bei 18° l. in 839 Tln. Ä. (wasserfrei Kp. 35,5°); 136,2 Essigäther

Kp. 72,7°; 109,8 Bzl., Kp. 80,4°; 8,5 Chlf., Kp. 61,0°; 1123,0 CCl_4, Kp. 78,1°. — Bei Kp. des Solvens in 339 Ä., 23,9 Essigäther, 18,9 Bzl., 6,4 Chlf., 142,4 CCl_4. Doppelbestimmungen zeigten mit diesem App. bessere Übereinstimmung als nach den sonst üblichen Verff. — Anschliefsend bemerkt Vf., dafs Caffeïn und *Theobromin* bei 18° durch CCl_4 oder wasserfreien Ä. getrennt werden können, in welchen Theobromin bei 18° völlig unl. ist. 1 Tl. Theobromin bei Kp. des Solvens l. in 3125 Ä., 4703 CCl_4. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 173—77. Juli.) SCHMITZ-D.

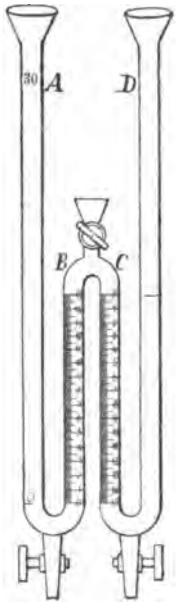


Fig. 43.

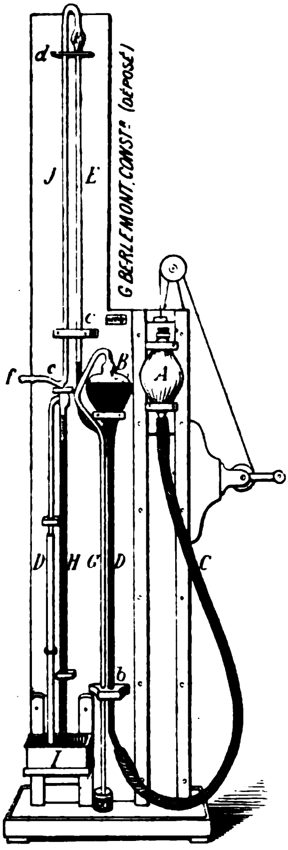


Fig. 44.

M. Lefebvre, *Densimeter Geifsler.* (Fig. 43.) Das Prinzip dieses App. ist nicht neu: die spez. Gewichte von Fll., die in kommunizierenden Röhren einander das Gleichgewicht halten, verhalten sich umgekehrt, wie deren Druckhöhen (vgl. LOVITON, **96.** II. 954). Die Figur ist ohne Beschreibung verständlich. Bei der Ausführung des Versuches sind die unteren Hähne geschlossen, der obere geöffnet. Man giefst in *A* destilliertes W. bis zum Niveau 0 der Röhren *A* u. *B* und in *D* die Versuchsfl. bis zu der Marke in dieser Röhre, welche dem Nullpunkt in *C* entspricht. Dann schliefst man auch den oberen Hahn u. giefst in *A* W. nach bis zur Marke 30 in dieser Röhre. Hierdurch ändern sich die Niveaus in den drei anderen Röhren: Das W. in *B* steigt, u. die Versuchsfl. sinkt in *C* u. steigt in *D*. Nehmen wir an, dafs

das W. in B bis auf 6 u. die Fl. in C bis auf 6,5 gestiegen ist. (Die Graduierung ist willkürlich, am besten in Centimeter und Millimeter). Unabhängig vom Luftdruck trägt die Oberfläche der Wassersäule in B das Gewicht einer Säule der Versuchsfl., deren Höhe gleich ist der Differenz der beiden Niveaus in C u. D, also $6{,}5 \times 2 = 13$ cm. Ebenso trägt die Oberfläche der Flüssigkeit in C den Druck einer Wassersäule von $30 - 6 = 24$ cm. Diese beiden Drucke sind einander gleich, u. nach dem obigen Prinzip hat man, wenn D das spez. Gew. des W. und D' das der Versuchsfl. ist: $D' : D = 24 : 13$. Da nun $D = 1$ ist, so ist $D' = \frac{24}{13} = 1{,}846$.

Will man also das spez. Gew. einer Fl. bestimmen, muſs man, nachdem man den Versuch in der beschriebenen Weise ausgeführt hat, die Höhe der Wassersäule in B von 30 abziehen u. die Differenz durch die doppelte Höhe in C dividieren. Der Einfluſs der Kapillarität bleibt hier auſser Betracht, denn in A und B ist derselbe vollständig ausgeglichen, weil beide Röhren den gleichen Durchmesser haben u. die Fl. in beiden W. ist. Aus demselben Grunde kompensiert sich dieser Einfluſs in C u. D. — Um auch eine Korrektion wegen der Temperatur zu vermeiden, braucht man nur dafür Sorge zu tragen, die beiden Fll. u. den App. einige Stunden vor dem Versuche in demselben Raume stehen zu lassen, bis dieselben die gleiche Temperatur angenommen haben.

Der Apparat wird von Dr. Geissler Nachf., Fr. Müller, in Bonn geliefert. (Sep. v. Vf.) Arendt.

H. Henriet, *Neue Quecksilberpumpe ohne Hähne und ohne bewegliche Verbindungen.* Die Konstruktion der neuen Pumpe beruht auf dem bekannten Prinzip, die Hähne durch Queksilbersäulen zu ersetzen. Am unteren Teil der Kugel B ist eine Seitenröhre angebracht, welche vertikal aufsteigt und in f endigt. Der obere Teil von B ist eine Kapillarröhre G, welche in eine Quecksilberwanne M taucht. Die aus der Öffnung f kommende Luft bewirkt ein Aufkochen des Hg in B, welches aufhört, wenn die Grenze des Vakuums erreicht ist. Steigt das Hg wieder in die Kugel B, so wird die Öffnung a geschlossen, und die Luft wird in die Wanne M gejagt. Die Röhren G und E ersetzen also die Hähne. Durch die Röhren E und J wird vermieden, daſs Hg in den zu evakuierenden Raum gelangt, denn die Röhre J ist so gebogen, daſs das Hg in die Barometerröhre H fällt. Durch diese Röhre H wird der im App. herrschende Druck gemessen. An die Kugel des oberen Teils von H ist eine Seitenröhre O angeschmolzen. Dieselbe besteht teils aus Glas, teils aus Kautschuk. Mittels des Kautschuks kann durch eine Wasserstrahlpumpe partielles Vakuum erzeugt werden. Ist dieses geschehen, so nimmt die bewegliche Wanne J die Röhren O und H auf, welche beide in Hg tauchen. Wenn die Pumpe evakuiert ist, so ist der Kautschukschlauch mit Hg gefüllt. (C. r. de l'Acad. des sciences **125**. 22—23. [5/7.*].) Hesse.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. G. Mixter, *Über Elektrosynthese.* In einem nach dem Prinzip der Ozonröhren konstruierten App. setzte Vf. Gasgemische unter verschiedenem Druck der Einw. der sogen. dunklen Entladungen aus, d. h. in diesem Falle richtiger als Glimmlichtentladungen bezeichnet, da die Energie der Entladungen so weit gesteigert war, daſs in dem Gasraum eine im Dunkeln sichtbare konstante Lichterscheinung auftrat. Der Gasraum war zugleich als Eudiometer konstruiert, um die erfolgenden Volumveränderungen beobachten zu können. Ein Gemisch von 2 Vol. H u. 1 Vol. O unter 235 mm Druck explodierte in dem App. selbst dann nicht, als bei Tageslicht sichtbare Funken durch den Gasraum schlugen. Hierbei, sowie bei schwächeren

Strömen trat nicht O_3 auf bei indifferent bleibendem H, wie HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS angeben, sondern es erfolgte langsame B. von W. und nur Spuren O_3 entstanden. Je höher der Druck, desto schneller verlief die Rk.; doch zeigte sich keine einfache Beziehung zwischen Gasdruck u. Geschwindigkeit der Rk. Umgekehrt erzeugt die Glimmlichtentladung in Wasserdampf kleine Mengen Knallgas. Analoger Behandlung unterzog Vf. Gemische von 2 Vol. CO und 1 Vol. O, es bildete sich langsam CO_2 — 1 Vol. CH_4 u. 2 Vol. O, es verlief langsam die Rk. $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ — 5,2 Vol. C_2H_4 und 19,1 Vol. O, es erfolgte langsam völlige Verbrennung zu CO_2 und H_2O — 1 Vol. C_2H_4 und 2,5 Vol. O (d. h. 0,5 Vol. weniger O als zur völligen Verbrennung des C_2H_4 nötig), es entstand neben CO_2 und H_2O etwas Essigs. — C_2H_2 mit dem zur völligen Verbrennung erforderlichen O wurde quantitativ zu CO_2 und H_2O — C_2H_6 verhielt sich wie CH_4.

Um ein Mafs für die unterschiedliche Schnelligkeit der Rkk. zu haben, schaltete Vf. in den nämlichen Stromkreis aufser dem App. mit obigen Mischungen einen zweiten mit Knallgas. Die Volumabnahme des Knallgases in der Zeiteinheit = Verb. von 100 Mol. gesetzt, ergab für CO und O Verb. von 113 Mol., für CH_4 und O 149, für C_2H_4 und O 300, für C_2H_2 und O 320, für C_2H_6 und O 150. Bei den ungesättigten Verbb. verläuft hiernach die Rk. schneller als bei den gesättigten. Die Reaktionswärme ging bei dem langsamen Verlauf der Prozesse durch Strahlung verloren, so dafs sie für diese Rkk. ohne Bedeutung. Da ferner Ozon unter den eingehaltenen Bedingungen in zu geringer Menge entstand, um Träger der beobachteten Oxydationen zu sein, überdies H, CO, CH_4 von Ozon nicht verändert werden, und da schliefslich die KW-stoffe unter den Versuchsbedingungen nur in Spuren zersetzt werden, so beruht hier die B. von CO_2 und H_2O nicht auf Vereinigung primär entstandener Ionen. Vf. betrachtet die beschriebenen elektrosynthetischen Vorgänge als Molekularveränderungen durch Elektrizität, analog den durch Licht oder Wärme bei Temperaturen unterhalb der Dissociationstemperaturen der reagierenden Verbb. bewirkten. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **4.** 51—62. 9/7.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Stanley Kipping und **William Jackson Pope.** *Racemismus und Pseudoracemismus.* Die in der früheren Arbeit (S. 301—3) beschriebenen physikal. und krystallographischen Eigenschaften der inaktiven Substanzen und ihrer aktiven Isomeren, sowie andere Beobachtungen führen die Vff. zu dem Schlufs, dafs man bei den äufserlich kompensierten Substanzen neben den blofsen Gemischen noch zwei Klassen racemischer Verbb. unterscheiden mufs, die pseudoracemischen, bei denen die inaktiven Krystalle den Krystallen der aktiven Substanzen sehr ähnlich sind, und die eigentlichen racemischen Verbb. vom Typus der Traubens. Inaktive Kystalle sind entweder den aktiven Krystallen sehr ähnlich oder sehr von ihnen verschieden. Mittelformen treten nicht auf. Auch aus Gründen der Theorie der Krystallstrukturen folgt, dafs optisch aktive und racemische Krystalle nicht identisch sein können, aber unter Umständen sehr wenig verschieden, wenn nämlich die inaktiven Krystalle aus abwechselnden Schichten der aktiven Komponenten aufgebaut sind. In diesem Falle liegt Pseudoracemismus vor. Der F. einer äufserlich kompensierten Substanz läfst keinen sicheren Schlufs auf ihre Natur bei gewöhnlicher Temperatur zu, weil bei der Erwärmung durch Umlagerung ein blofses Gemisch eine racemische Verb. werden kann, und umgekehrt, wenn die Temperatur steigt. Auch die Löslichkeitsbestimmung ist kein Mittel, zwischen den drei Klassen äufserlich kompensierter Substanzen zu unterscheiden. Nur die krystallographische Unters. kann hier Aufschlufs geben. Die Regel von LIEBISCH, wonach D. der racemischen Verb. von D. der aktiven Komponenten verschieden ist, kann ein Mittel zur Unterscheidung zwischen racemischen Verbb. und Gemischen geben. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 181. 135—36. [3/6.*].) BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Die Veränderlichkeit osmotischer Systeme.* Führt man in ein System von Phasen eine halbdurchlässige Wand ein, so wird, wie der Vf. (The Journ. of Physical Chem. 1. 349; C. 97. I. 958) gezeigt hat, die Veränderlichkeit v des Systems um 1 vermehrt, beträgt also, wenn n Stoffe in r Phasen vorhanden sind, $v = n + 3 - r$. Ist z. B. eine Salzlsg. von reinem W. durch eine halbdurchlässige Wand getrennt, so variieren unbhängig von einander der Druck auf dem reinen W., der das System im Gleichgewicht erhält, und die Temperatur; die Variabilität ist also 2, was sich auch daraus ergiebt, daſs in der obigen Gleichung $n = 2$ und $r = 3$ ist. Es werden zehn Fälle diskutiert, die in einem aus Salz, W. und einer halbdurchlässigen Wand aufgebauten System eintreten können. (The Journ. of Physical Chem. 1. 537—41. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

S. F. Taylor, *Massengesetzstudien III.* (Forts. von S. 87.) WRIGHT, THOMPSON u. LEON (Proc. Royal Soc. London **49**. 178 [1891]) haben die Gleichgewichte zwischen den beiden Schichten untersucht, welche entstehen, wenn man Chlf., W. u. Eg. vermischt. Die Menge des W. in der unteren Schicht steigt mit zunehmendem Essigsäuregehalt der Schicht, u. ebenso steigt die Menge des Chlfs. in der oberen Schicht mit ihrem Essigsäuregehalt. Drückt x_2 die Konzentration der Essigs. in der unteren Schicht, bezogen auf die Gewichtseinheit Chlf., und x_1 die Konzentration der Essigs. in der oberen Schicht, bezogen auf die Gewichtseinheit W., aus, so gilt die Gleichung $0{,}88 \log x_2 - \log x_1 = \log C$, worin C eine Konstante ist, mit groſser Annäherung. (The Journ. of Physical Chem. 1. 542—46. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

J. M. Talmadge, *Löslichkeit von festen Körpern in Dämpfen.* Unter Drucken zwischen 200 und 750 mm wurden gesättigte, mit einem Überschuſs von festem Naphtalin vermischte Lsgg. von *Naphtalin* in Ä., Aceton, Methyl- und Äthylalkohol destilliert. Die Zus. der Destillate wurde refraktometrisch festgestellt, und daraus wurde der Partialdruck des Naphtalins berechnet. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Lösungsmitel	Temperatur	Dampfdruck	Konzentration des Destillates	Partialdruck des Naphtalins
Äther	25°	448	0,076	2,0
„	35°	471	0,083	2,3
„	37°	509	0,089	2,6
„	51°	731	0,101	4,2
„	56°	745	0,109	4,7
Aceton	43°	468	0,090	1,9
„	45°	508	0,097	2,2
Methylalkohol	57°	497	0,447	5,5
„	60°	522	0,474	6,1
„	66°	538	0,521	6,9
Äthylalkohol	51°	220	0,085	0,7
„	59°	300	0,145	1,6
„	67°	480	0,18	2,8

Der Dampfdruck des Naphtalins bei den Versuchstemperaturen ist nicht bekannt. Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daſs der Partialdruck des Naphtalins in den einzelnen Dämpfen bei gleichen Temperaturen nicht gleich ist, daſs also die Zus. des Lösungsmittels auf die Dampfspannung des Naphtalins von groſsem Einfluſs ist. Bei gleicher Temperatur ist die „Löslichkeit“ des Naphtalins im Dampf vom Methylalkohol am gröſsten; es folgen Ä., Aceton und Äthylalkohol.

Auch die Dampfspannung des Camphers aus Gemischen mit seinen gesättigten Lsgg. in den genannten Fll. wurde festgestellt:

Lösungsmittel	Temperatur	Dampfdruck	Konzentration des Destillates	Partialdruck des Naphtalins
Äther	50°	488	0,38	8,9
Aceton	52°	371	0,604	8,4
„	61°	511	0,644	12,2
„	74°	651	0,684	16,5
Methylalkohol	36°	168	0,507	1,8
„	58°	308	1,187	7,5
Äthylalkohol	71°	345	0,308	3,4
„	68°	510	0,418	6,7

Nach den Verss. von RAMSAY und YOUNG betragen die Dampfspannungen des reinen Camphers:

Temperatur	36	50	52	58	61	71	74	86°
Dampfspannung. . .	1,7	3,6	4,0	5,0	5,6	7,7	8,5	13,0 mm

Ein Vergleich ergiebt, daſs die Dampfspannung des Camphers im Äthylalkoholdampf geringer ist als im leeren Raum, im Dampf von Ä., Aceton und Methylalkohol gröſser. Es muſs also auch hier eine Löslichkeit des Camphers in den Dämpfen von Fll. angenommen werden; das abnorme Verhalten des Camphers im Alkoholdampf vermag der Vf. nicht zu deuten. Ein mechanisches Übertreten von festen oder flüssigen Teilchen bei den Verss. ist dem Vf. nicht wahrscheinlich. Eine Löslichkeit von festen Stoffen oder Fll. in Gasen, die von ihrer Dampfspannung im leeren Raum abweicht, ergiebt sich auch aus den Verss. von VILLARD über die Löslichkeit von Brom u. Jod im komprimiertem Sauerstoff, sowie von Äthylchlorid, Schwefelkohlenstoff, A., Jod, Campher und Paraffin in Methan. Die Löslichkeit von Fll. in Gasen führt zu dem Schlusse, daſs einerseits ein gelöster Stoff die Dampfspannung des Lösungsmittels erniedrigt, andererseits sie aber erhöht, insofern sich das Lösungsmittel in dem Dampf des gel. Stoffes l. Das eine findet hauptsächlich bei niederem, das andere bei hohem Druck statt. — Die Löslichkeit von Brom und Jod im Schwefelkohlenstoffdampf von 300° ergiebt sich auch aus den Verss. von WOOD (Z. physik. Ch. **19**. 689; C. **96**. I. 1253.) (The Journ. of Physical Chem. **1**. 547—54. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

W. Stelzer, *Über Ozon.* Olivenöl nimmt ca. 100 Vol.-% Ozon auf; eine solche, von SPRANGER, Berlin, dargestellte Lsg. wird unter dem Namen „*Elektron*“ in den Handel gebracht. Leberthran nimmt nach SPRANGER ca. 200 Vol.-% Ozon auf, wodurch der unangenehme Geruch und Geschmack entfernt wird. Fette und Öle, welche kein Ölsäureglycerid enthalten und kein Jod absorbieren (Vaseline und Mineralöle), nehmen auch kein Ozon auf. Alle „Campher“ (z. B. Japancampher, Apiol) nehmen Ozon auf u. binden es auf längere Zeit. Die SPRANGER'sche „Ozontinktur“ entsteht wahrscheinlich durch Anlagerung von Ozon an Terpene und hat vielleicht die Zus. $(C_{10}H_{16}O)_2O$. Eine derartige untersuchte Tinktur hatte nach 15 Monaten nur sehr wenig Ozon verloren. (Pharm. Centr.-H. **38**. 453—54. 15/7.) V. SODEN.

R. Metzner, *Einwirkung von Tellurchlorid und Tellurfluorid auf die entsprechenden Haloidsäuren.* Durch dieselben Methoden, welche zur Darst. des Jodhydrats u. Bromhydrats gedient hatten (Seite 327), wurde auch ein *Tellurchloridchlorhydrat*,

$TeCl_4 \cdot HCl \cdot 5H_2O$, feine, citronengelbe Nadeln, sehr leicht zers., erhalten. — *Telluroxyfluoride.* Vf. beschreibt eingehend die Darst. und Reinigung der Telluroxyfluoride, $2TeF_4 \cdot 3TeO_2 \cdot 6H_2O$, lange, durchsichtige Nadeln, und $TeF_4TeO_2 \cdot 2H_2O$, welche aus der Mutterlauge der ersteren Verb. gewonnen wird. Beide Verbb. sind leicht zers. durch W. — *Tellurfluoridfluorhydrat* entsteht beim Einleiten von HF in eine Lsg. von Tellurs. in HF und Abkühlen auf —70°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 23–26. [5/7.*].) HESSE.

R. L. Taylor, *Unterjodige Säure und Hypojodite.* (Schlufs von S. 327.) Bei Behandlung von wss. Jodlsg. mit gefälltem Merkurioxyd entsteht unterjodige S. Die älteren Angaben, dafs diese S. nicht entstehe, sind darauf zurückzuführen, dafs die unterjodige S. ein weit schwächeres Bleichvermögen besitzt, als die Hypojodite. Indigolsg. wird durch die S. nur sehr langsam gebleicht; dagegen tritt auf Zusatz eines Tropfens Alkali sofortige Entfärbung ein. Wahrscheinlich ist dies dadurch zu erklären, dafs die Tendenz zur B. des Jodwasserstoffs, als einer unbeständigen Verb., geringer ist, als die zur B. eines Jodids. Ferner kann unterjodige S. nur halb soviel Indigo bleichen, als Hypojodite, weil der entstandene Jodwasserstoff eine äquivalente Menge unterjodige S. zerstört. Nach Zusatz von Alkali bleicht die unterjodige S. Indigo so stark, wie einer Ausbeute von 80—90% der theoretischen Menge entspricht. Gegen Metallsalze ist das Verhalten der S. nach Zusatz von Alkali ganz dasselbe, wie das von Alkalijoditen. Kocht man eine Lsg. der S. auf Zusatz von Silbernitrat, so entsteht ein Nd. von Jodsilber und Silberjodat. Schüttelt man Jodwasser, in dem Jod suspendiert ist, mit gefälltem Merkurioxyd, so entsteht eine konzentriertere Lsg. der unterjodigen S. Man erhält auch Lsgg. von unterjodiger S., wenn man Silbersulfat oder noch besser Silbercarbonat mit wss. Jodlsg. und suspendiertem Jod schüttelt: $Ag_2CO_3 + 2J_2 + H_2O = 2AgJ + 2HOJ + CO_2$. Die Lsg. enthält etwas Silber, bleicht stärker als die durch Schütteln mit Merkurioxyd entstandene Lsg., und ist unbeständiger als diese, wahrscheinlich wegen der gröfseren Tendenz zur B. von Jodsilber. Konzentriertere Lsgg. von unterjodiger S. werden nach kurzer Zeit braun, infolge der Ausscheidung von freiem Jod, ohne indessen Stärke zu bläuen; Bläuung tritt erst ein, wenn die Lsg. einige Zeit der Luft ausgesetzt war. (Mem. and Proc. of the Manchester Lit. and Philos. Soc. **41**. Teil III; Chem. News **76**. 27–29. 16/7.) BODLÄNDER.

E. G. Bryant, *Fällung von Kupfer durch Magnesium.* Es wurde versucht, durch metallisches Magnesium aus Kupersalzlsgg. die theoretische Menge Kupfer zu fällen; doch gelang dies nie, weil unter den verschiedensten Bedingungen immer Wasserstoffentw. eintrat, so dafs nur 50—70% der dem Magnesium äquivalenten Menge Kupfer gefällt wurden. (Chem. News **76**. 30—31. 16/7.) BODLÄNDER.

M. Guichard, *Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff.* Der mit Chroms. gewaschene, mit KOH getrocknete H wurde durch ein Kupferrohr, welches mit Kupferspiralen angefüllt war und auf eine Länge von 0,7 m erhitzt wurde, geleitet, wurde dann von neuem getrocknet und durchstrich dann ein U-Rohr, welches in einem Zinnbade auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte. In dem U-Rohr befand sich das zu reduzierende Oxyd. Bei anderen Verss., welche eine Temperatur von mehr als 500° erforderten, befand sich das Oxyd in einem Schiffchen in einer langen Glasröhre, welche auf Asbest in einem Eisenrohr ruhte und durch einen Verbrennungsofen erhitzt werden konnte. Vf. beschreibt eingehend seine Beobachtungen, welche er bei den auf diese Weise angestellten Reduktionsverss. von MoO_3 gemacht hat. Es ergiebt sich aus diesen Verss., dafs unterhalb 470° MoO_3 direkt zu MoO_2 ohne B. von Zwischenoxyden reduziert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 26—29. [5/7.*]. Lab. von MOISSAN.) HESSE.

E. Péchard, *Über die Manganimolybdate.* Dieselben werden in folgender Weise dargestellt. Durch Vermischen von wss. Lsgg. von saurem Ammoniummolybdat u. einem Mn-Salz wird das Ammoniummangandoppelmolybdat dargestellt. Zu dem so entstehenden Nd., welcher in W. suspendiert wird, fügt man eine verd. $KMnO_4$-Lsg. Die violette Färbung der letzteren wird in der Wärme schnell durch die rote Färbung der Manganimolybdate ersetzt; gleichzeitig entsteht MnO_2, welches abfiltriert wird. Ein weiteres Verf. besteht darin, dafs die w. Lsg. des sauren Molybdats und die w. $KMnO_4$-Lsg. gemischt und die letztere durch Zusatz einer organischen Substanz (A., Aldehyd etc.) reduziert und das überschüssige MnO_2 abfiltriert wird. — Die Manganimolybdate sind rot gefärbte Salze, die Alkalisalze sind l. in W., unl. in A. und krystallisieren gut. Die Lsgg. derselben reagieren gegen Lackmus sauer. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Salze beständig, beim Erhitzen zersetzen sie sich. HCl und Oxals. wirken auf die Salze unter B. von Manganosalzen ein, durch Alkalien werden die Salze gleichfalls zers., unter B. von MnO_2. Dargestellt wurden folgende Salze: Ammoniaksalz, $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 5H_2O$, schöne, rote Krystalle, wl. in k. W. — Kaliumsalz, $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 4H_2O$, kleine Krystalle, fast unl. in W. — Natriumsalz, $3Na_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 13H_2O$, grofse, blutrote Krystalle, ll. in W. — *Manganimolybdänsäure*, $MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 10H_2O$, schwarze, glänzende M., l. in W. u. A., hat ähnliche Eigenschaften wie die Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 29—31. [5/7.*]. Ecole normale supérieure.) Hesse.

Organische Chemie.

W. Mamontoff, *Zur Geschichte der gemischten Äther mit tertiärem Radikal.* Verfasser widerlegt die Ansicht, dafs sekundäre und tertiäre Alkohole keine Alkylschwefelsäure liefern und sich daher durch einfaches Einwirken konz. Mineralsäuren nicht ätherifizieren lassen. — Réboul (C. r. d. l'Acad. des sciences **93**. 69) hatte $(CH_3)_3 \cdot C \cdot OC_2H_5$ durch Erhitzen von tertiärem Butyljodid mit Äthylalkohol und Triäthylaminbromhydrat und Petroff (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **21**. 348) denselben, wie auch $(CH_3)_3CO \cdot C(CH_3)_3$ durch Erhitzen des Butyljodids für sich, resp. mit A. in Ggw. von Dimethylanilin erhalten, jedoch in sehr schlechter Ausbeute. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs dieses Verhalten der tertiären Alkohole durch die grofse Unbeständigkeit der zugehörigen Alkylschwefelss. in Ggw. von Mineralss. bedingt wird (vgl. Villier's analoge Erfahrungen (Ann. Chim Phys. [5] **21**. 72), wandte Verfasser beim Ätherifizieren der Verbindungen nur sehr geringe Mengen rauchender oder reiner H_2SO_4 an. — *Äthyltriphenylcarbinoläther*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5$, erhalten durch vorsichtiges Erwärmen von 10 g $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot OH$, 100 g C_2H_5OH in Ggw. 10 ccm H_2SO_4 (auch bei ein- bis zweiwöchentlichem Stehen der Mischung). Mit Äther ausgezogen, aus Alkohol krystallisiert, zeigt das Produkt F. 83°, wie bei Allen und Kölliker (Liebig's Ann. **227**. 114) und Hemilian (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 5). — *Propyltriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot O \cdot C_3H_7$. Darst. 10 Tle. $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot OH$ mit 70 Tln. C_3H_7OH und 10 ccm konz. H_2SO_4 erwärmt, Reaktionsprod. ausgeäthert und mit A. ausgefällt, F. 56°. — *Äthyltrimethylcarbinoläther*, $C_2H_5 \cdot C \cdot O \cdot C(CH_3)_3$. Darst. 1 Tl. $(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$ mit 2 Tln. A. und 1 ccm konz. H_2SO_4 auf je 50 ccm der Mischung vier bis fünf Stunden auf 100° unter Druck erhitzt. Kp. 73°. Ausbeute 72% der Theorie.

Aus primären und sekundären Alkoholen (C_2H_5OH mit Isobutylalkohol und mit Isopropylalkohol) wird unter denselben Bedingungen kein Äther erhalten. Bei Einw. kleiner Mengen H_2SO_4 (1 ccm H_2SO_4 auf 50 ccm A.) auf $(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$ wird nur *Isobutylen* erhalten in Ausbeuten, proportional der Reaktionstemperatur. —

Zers. der gemischten primär-tertiären Äther durch Haloïdss. Für die gemischten Äther hat Silva (Ann. Chim. Phys. [5.] **7**. 429) und nach ihm

LIPPERT (LIEBIG's Ann. **276**. 198) bei deren Zersetzung mit Haloïdsäuren die Gesetzmäſsigkeit gefunden:

$$C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot C_mH_{2m+1} + HX = C_nH_{2n+1} \cdot X + C_mH_{2m+1} \cdot OH,$$

wo m>n und X— das Halogen. Bei den gemischten Äthern mit tertiärem Radikal verläuft die Rk. umgekehrt:

$$(C_nH_p)_3 \cdot C \cdot O \cdot C_mH_{2m+1} + HX = (C_nH_p)_3 \cdot C \cdot Cl + C_mH_{2m+1} \cdot OH,$$

bei 3n + 1 > m und X — Halogen, d. h. es wird aus dem primären Radikal der A. zurückgebildet, während das Halogen an den tertiären Rest tritt. Bei der Einw. von HCl, HBr, HJ auf die obigen Verbb. resultierten in allen Fällen tertiäre Halogenalkyle neben primären Alkoholen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 230 bis 241. Univ.-Lab. Petersburg). PINKUS.

Joseph Lesinsky und **Charles Gundlich**, *Verhalten von Chloralhydrat gegen Ammoniumsulfid.* Vermischt man eine Lsg. von Chloralhydrat in W. mit gelbem Schwefelammon, so bleibt die Fl. einige Sekunden klar, bis sich plötzlich ein hellgelber Nd. abscheidet. Unter gleichen Bedingungen ist die Zeit, die bis zur B. des Nd. verstreicht, konstant. Sie nimmt mit der Temperatur u. mit der Konzentration, anscheinend in einem regelmäſsigen Verhältnis, zu. Es scheinen sich bei der Rk. merkaptanartige Verbb. zu bilden. Frisch bereitetes Schwefelammon giebt die Rk. nicht. Die Rk. und die Ursachen ihrer Verzögerung sollen noch untersucht werden. (Amer. Chem. J. **19**. 603—6. Juli. New-York. College of Pharmacy.) BODLÄNDER.

W. Jatzunsky, *Über einige Salze des Dimethylacetamids.* Entsprechend der stärkeren Alkalinität des — $N(CH_3)_2$-Restes dem NH_2 gegenüber bildet das von FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 232) dargest. *Dimethylacetamid* $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ mit Säuren verhältnismäſsig beständige Salze. FRANCHIMONT hat das nicht krystallisierende (?) Nitrat der Verb. dargestellt. *Dimethylacetamidchlorhydrat*, $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, erhalten bei Durchleiten von HCl durch die Bzl.-Lsg. des Amids. Farblose, vierseitige, zerflieſsliche Prismen. In Lsgg. beständig. In W. ll. — Das *Chloraurat*, $C_2H_3O \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 5H_2O$; gelber, krystallinischer Nd., F. 64°, Zers. unter Au-Ausscheidung bei 90°. — Das *Chloroplatinat*, $2(C_4H_{10}ONCl) \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, wird beim Verdunsten der Mischung des Chlorhydrats mit $PtCl_4$-Lsg. in rubinroten, zerflieſslichen Krystallen erhalten, die im Exsikkator verwittern. — Anlagerungsprod. mit CH_3J konnten nicht erhalten werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 227—30. Petersburg, Univ.-Lab.). PINKUS.

H. W. Hillyer, *Aluminiumalkoholate.* In Fortführung der Unterss. (Amer. Chem. J. **19**. 37; C. **97**. I. 318) über die Einw. von Äthylalkohol auf Aluminium wurde das Verhalten von Methylalkohol u. den beiden Propylalkoholen gegen Aluminium untersucht. Auch hierbei ergab sich, daſs die Rk. nur bei Ausschluſs von W. und bei Ggw. anderer wasserfreier Chloride einsetzt. Auſser dem Platin-, Merkuri- u. Stannichlorid erwies sich auch Ferrichlorid und selbst frisch dargestelltes Aluminiumchlorid als wirksam. Auch trockner Chlorwasserstoff leitet die Rk. ein. Am besten ist es, das trockne Gas in etwas A. zu lösen u. diese Lsg. zu dem mit dem A. vermischten Aluminium zu geben. Es beginnt eine Wasserstoffentw., die, wenn die Fl. von Zeit zu Zeit erwärmt wird, länger als eine Stunde anhält, bis die Fl. gelatinös wird. Stannichlorid wirkt besser, wenn man es nicht direkt, sondern in Form einer Lsg. in wenig A. zusetzt. Wahrscheinlich bildet sich hierbei zunächst eine Additionsverb. des Stannichlorids mit dem A., welche dann auf das Aluminium einwirkt, resp. auf eine Additionsverb. des Aluminiumchlorids mit dem A. Eine Additionsverb. mit Isopropylalkohol von der wahrscheinlichen Formel $SnCl_4 \cdot 3C_3H_7OH$ wurde krystallisiert erhalten.

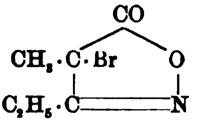
Mit Methylalkohol giebt Aluminium unter den angegebenen Bedingungen eine gelatinöse M., die weder geschmolzen, noch destilliert werden konnte. Es entwickelt sich bei der Einw. reiner Wasserstoff wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,Al + 6\,CH_3OH = 2\,Al(OCH_3)_3 + 3\,H_2.$$

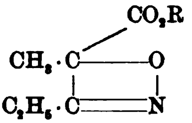
Behandelt man die gelatinöse M. mit einem Überschuſs von Methylalkohol u. filtriert vom unl. Rückstand, so erhält man ein Filtrat mit 0,1189 g Aluminium, während der aus dem Stannichlorid stammende Chlorgehalt nur 0,025 g Aluminium entspricht. Es ist also wahrscheinlich *Aluminiummethylat* entstanden, welches bei der Dest. zersetzt wird. Normalpropylalkohol giebt mit Aluminium auf Zusatz von Stannichlorid in alkoh. Lsg. nach etwa 10 Minuten eine zuerst langsame Wasserstoffentw. unter Abscheidung von Zinn. Die Gasentw. nimmt rasch zu. Bei der Dest. entstand eine bernsteinfarbene Fl., die zu einer bei 60° schm. M. erstarrte; Kp_{15}. 235—255°. Der bei 255° übergehende Anteil hatte hellere Farbe und ziemlich konstanten Kp. Die Zus. entspricht der Formel eines Aluminiumpropylats $Al(C_3H_7O)_3$. Aus Isopropylalkohol u. Aluminium entsteht eine nicht flüchtige Aluminiumverb., Amylalkohol giebt eine flüchtige Fl. von gelber Farbe und Kp_{12}. 291°. — Die Ggw. von Metallchloriden scheint nicht nötig zu sein, um bei Abwesenheit von W. eine Wasserstoffentw. durch Aluminium aus A. zu bewirken. Wenigstens entwickelt technisches Aluminium, welches nur sehr wenig durch Kohlenstoff und Eisen verunreinigt ist, mit A. auf Zusatz von HCl lebhaft Wasserstoff. (Amer. Chem. J. **19**. 597—603. Juli. Univ. of Wisconsin.) Bodländer.

Hanriot und **Reynaud**, *Über Isoxazolone.* Beim Behandeln des *Brommethylisoxazolons* (I.) mit Alkalien wird das Br-Atom durch OH ersetzt, und es entsteht

I.



II.



das Salz II., welches sehr beständig ist. Wird die S. daraus in Freiheit gesetzt, so spaltet sie sich unter B. von CO_2, und das dadurch entstehende *Methyläthylketoloxim* giebt beim Behandeln mit konz. SS. Hydroxylamin und *Methyläthyldiketon*, $CH_3CO \cdot CO \cdot C_2H_5$. Gleichzeitig entstehen verschiedene Reduktionsprodd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 642—43. 5/7. [11/6.*].) Hesse.

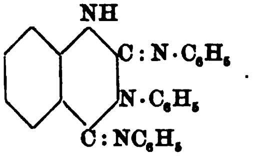
Theodor Posner, *Über den o-Cyanbenzaldehyd. o-Cyanbenzaldehyd* läſst sich durch die gewöhnliche Methode (Behandlung von o-Cyanbenzylchlorid mit Kupfernitrat) nicht gewinnen, dabei entsteht immer Phtalid unter Verseifung der Cyangruppe; auch die Einw. von Silberoxyd auf o-Cyanbenzalchlorid führt nicht zum Ziel. Dagegen erhält man *o-Cyanbenzaldoxim*, $C_6H_4{<}^{CH:NOH\ 1}_{CN\ 2}$, durch Einw. von Hydroxylamin auf o-Cyanbenzalchlorid. Man erhitzt o-Cyanbenzalchlorid mit der für 3 Mol. berechneten Menge Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natriumäthylat) und der 30-fachen Menge A. 1 Stde. auf 100°; das nach dem Verdampfen des A. hinterbleibende Öl erstarrt bald, die Krystalle werden abgepreſst und zur Entfernung von Phtalimid mit verd. Kalilauge angerieben und schnell filtriert; die B. von Phtalimid läſst sich durch Anwendung der äquimolekularen Menge Hydroxylamin vermeiden, man bekommt dann aber mehr ölige Nebenprodd. Farblose Krystalle, F. 173°, erstarrt sofort wieder und lagert sich zu o-Cyanbenzamid, F. 203°, um. Das Oxim ist unl. in W., zll. in Aceton u. A., ll. in h., weniger in k. Methylalkohol, wl. in Essigester; l. in Kalilauge unter Umwandlung in Phtalimid. Es läſst sich nicht in eine andere

Modifikation umwandeln; liefert mit Essigsäureanhydrid o-Phtalonitril und ist daher das Synoxim. — *o-Phtalonitril*, $C_8H_4N_2 = C_6H_4<^{CN\ 1}_{CN\ 2}$. Entsteht aus o-Cyanbenzaldoxim bei längerem Kochen mit Acetanhydrid. Lange Nadeln aus W. oder A., F. 140°, wl. in k. W. und Lg., leichter in der Hitze, ll. in A., Ä. und Chlf.; es ist unzersetzt destillierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig; ist geruchlos. Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzs. o-Phtals. — *o-Phtalonitrilamid (o-Cyanbenzamid)*, $C_8H_6N_2O = C_6H_4<^{CO \cdot NH_2\ 1}_{CN\ 2}$. Wird aus o-Cyanbenzaldoxim durch Erhitzen über den F. gewonnen. Fast farblose Krystalle aus Essigester, F. 203°, unl. in W., Ä. und Bzl., zl. in A. und Methylalkohol, sll. in Eg. Es löst sich in Alkalien unter B. von Phtalimid; dasselbe entsteht durch salpetrige S. und Acetanhydrid, das nicht ganz essigsäurefrei ist; reines Essigsäureanhydrid liefert ein Acetylprod. (?), F. 168 bis 169°, konz. Schwefels. löst ohne Zersetzung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1693 bis 1700. 12/7. [1/7.] Berlin. II. Univ.-Lab.) RASSOW.

Guerbet, *Über die p-Xylylessigsäure oder Dimethyl-1.4-phenetylsäure-2.* Bei Anwendung der früher (vgl. GUERBET und BÉHAL, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1494; C. **96**. II. 381) beschriebenen Rk. (Erhitzen mit trockenem Br) auf *Campholsäure* wurde eine kleine Menge einer neuen S. $C_{10}H_{12}O_2$ gewonnen. Da diese S. schwer darzustellen ist, so wurde synthetisch die p-Xylylessigs. dargestellt und mit der neuen S. verglichen. Es ergab sich, dafs dieselben verschieden sind. — Vf. beschreibt in der vorliegenden Arbeit die Darst. der Xylylessigs. und deren Derivate Die *p-Xylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2CO_2H$, wird aus dem entsprechenden Amid erhalten, welches seinerseits durch Einw. von Ammoniumsulfhydrat auf Methyl-p-xylylketon gewonnen wird. — Das *Methyl-p-xylylketon*, $(CH_3)_2C_6H_3COCH_3$, wird dadurch dargestellt, dafs zu 20 g $AlCl_3$, welche mit CS_2 bedeckt sind, tropfenweise ein Gemenge von 75 g Acetylchlorid mit 100 g p-Xylol gegeben wird (bei 50°). Dann werden noch 40 g $AlCl_3$ hinzugefügt, das Reaktionsprod. wird auf Eis gegossen und das abgeschiedene Öl fraktioniert. Das Methyl-p-xylylketon hat Kp. 224—225°. — *p-Xylylessigsäureamid*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2CONH_2$, durch Erhitzen von 5 g Methyl-p-xylylketon, 5 g 95%ig. A., 15 g Ammoniumsulfhydrat und 2 g S auf 200° (Rohr) (vgl. WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2469; C. **87**. 1309) erhalten, farblose Nadeln, F. 154°. — *p-Xylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2CO_2H$, durch Verseifen des Amids mit alkoh. KOH dargestellt (8 Tage Kochen), prismatische Nadeln, F. 128°. — K-Salz, lange, zerfliefsliche Nadeln. — Na-Salz, $C_{10}H_{11}NaO_2 + H_2O$, zerfliefsliche Nadeln. — Kalksalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$, kleine, flache Blättchen. — Bariumsalz, kleine, prismatische Krystalle, leichter l., als das Ca-Salz, krystallisiert ohne Krystallwasser. — *p-Xylylessigsäuremethylester*, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 253—254°. — *p-Xylylessigsäureäthylester*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 261,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 34—37. [5/7.*].) HESSE.

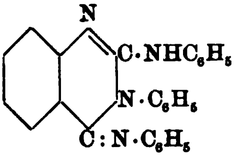
Herbert N. Mc. Coy, *II. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid: Synthese von Anilidochinazolinverbindungen.* Die vor kurzem beschriebenen Verbb. (S. 117) haben sich als Anilidochinazolinderivate herausgestellt, und zwar sind die beiden gelben Verbb. $C_{20}H_{20}N_4$ stereoisomere oder dimorphe Modifikationen von der Konstitution:

I.



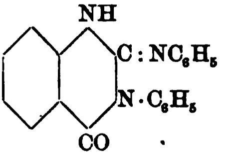
oder

II.



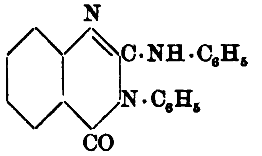
Die aus diesen durch kalte verd. Salzs. gewonnene Verb. $C_{20}H_{15}N_3O$ ist:

III.



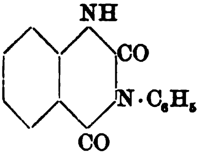
oder

IV.

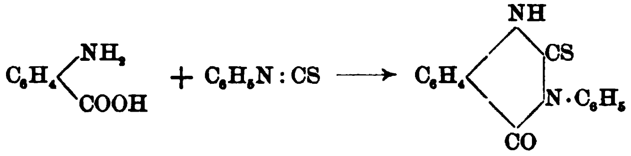


dies wurde dadurch bewiesen, daſs diese Verb. einerseits bei stärkerem Erhitzen mit Salzs. 3-(n)-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin, F. 272° (Formel V.), liefert und andererseits aus dem Kondensationsprod. von Anthranils. mit Phenylsenföl: dem 2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin (Formel VI.) durch Anilin synthetisch erhalten wurde:

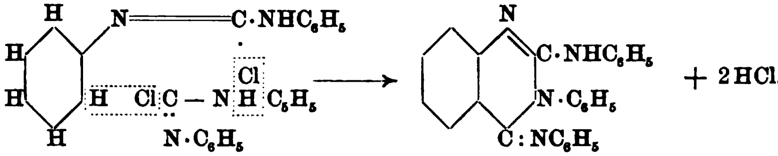
V



VI.

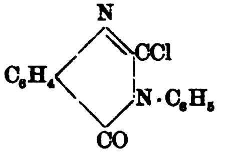


Schlieſslich gelang es auch, aus dem Spaltungsprod. $C_{20}H_{15}N_3O$ die beiden gelben Verbb. (F. 171 und 184°) durch Anilin zu gewinnen. Die Einw. von Aluminiumchlorid auf die Chloride des Carbodiphenylimids ist also folgendermaſsen zu formulieren:

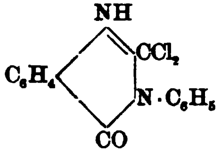


Verbindungen $C_{26}H_{20}N_4$: *2-Phenylamino-3-(N)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin* (Formel II.) oder *2,4-Diphenylimino-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin* (Formel I.). Die Verbindungen sind schon früher beschrieben; neu ist, daſs es gelingt, die beim Erhitzen stabilere Verb., F. 184°, durch Erwärmen mit Anilin auf 110—160° oder durch Krystallisieren aus konz. alkoh. Lsg. in die Verb. F. 171° überzuführen; ferner, daſs die Ausbeute an diesen Verbb. am besten ist, wenn man bei der Darst. vom Monochlorid des Carbodiphenylimids ausgeht. — *Verbindung* $C_{20}H_{15}N_3O$ ist *2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin* (siehe oben IV.) oder *2-Phenylimino-3(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin* (Formel III). Geht durch konz. Chlorwasserstoffs. in 3(N)-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin, F. 272° (V.), über unter Abspaltung von Anilin. — *2-Thio-3(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2OS$ (s. o. VI.), entsteht, wenn Anthranils. in NaOH (1 Mol.) und W. gelöst mit Phenylsenföl (1 Mol.) und A. bis zur Lsg. (2 Mol.) versetzt u. nach einigem Stehen mit CO_2 gefällt wird, dabei bildet sich das Thiochinazolin langsam aus der intermediär gebildeten o-Phenylthioureïdobenzoës. Farblose, schmale, rechtwinklige Platten aus A. mit Aceton; F. über 300° ohne Zers.; in den meisten organischen Mitteln unl., ll. in Alkalien, wird durch CO_2 wieder gefällt; kl. in Soda. $KMnO_4$ oxydiert zu 3-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin; Anilin liefert bei 300° in schlechter Ausbeute 2,4-Phenylimino-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin; Äthyljodür

wird adddiert unter B. eines Thioäthers; Chlor reagiert unter Eliminierung von Schwefel und B. chlorhaltiger Prodd. wahrscheinlich:

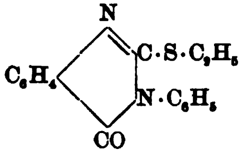


und



2-Äthylthio-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin:

$C_{16}H_{14}N_2OS$ =



entsteht beim Kochen des Thiotetrahydrochinazolins mit KOH (30%ige Lsg.) und Äthyljodür in alkoh. Lsg. Lange, farblose Nadeln, F. 114°. Verd. Salzs. spaltet Äthylmerkaptan ab und liefert 3-Phenyl-2-4-diketotetrahydrochinazolin. Anilin bei 300° spaltet ebenfalls Äthylmerkaptan ab, und es entsteht neben einem Farbstoff 2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin (10% der Theorie):

$$C_{14}H_9N_2O(S\cdot C_2H_5) + C_6H_5NH_2 = C_2H_5SH + C_{14}H_9N_2O(NHC_6H_5).$$

Die beste Ausbeute an diesem Prod. erhält man, wenn man das Thiotetrahydrochinazolin mit Chlor in Chloroformlsg. behandelt, von einer unl. Chlorverb. (Dichlorid?) abfiltriert und das nach dem Verdunsten des $CHCl_3$ hinterbleibende, bald erstarrende Öl (2-Chlor-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin?) mit Anilin in der Kälte stehen läßt. — Dasselbe Chlorprod. giebt nach dem Kochen mit PCl_5 in Phosphoroxychloridlsg., Abdestillieren des $POCl_3$ und Vermischen mit Anilin das 2-Phenylamino-3-(N)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin, gelbe Nadeln, F. 170—171° und 182—183° (statt 184°). — *2-Methylthio-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin* wird wie die Äthylverb. gewonnen; Nadeln, F. 125°. — Wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1682—93. 12/7. [16/6.] Chicago. Univ.-Lab.) Rassow.

William E. Chamberlain, *Über die Zersetzung der Diazoverbindungen. X. Eine Untersuchung der Einwirkung des Nitrats und Sulfats von p-Diazotoluol auf Methylalkohol unter verschiedenen Bedingungen.* Es sollte geprüft werden, unter welchen Bedingungen die Diazogruppe durch die Methoxylgruppe nach Gleichung I. oder durch Wasserstoff nach Gleichung II. ersetzt würde:

$$\text{I. } CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot NO_3 + CH_3OH = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OCH_3 + HNO_3 + N_2$$
$$\text{II. } CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot NO_3 + CH_3OH = C_6H_5\cdot CH_3 + CH_2O + HNO_3 + N_2.$$

Die folgende Tabelle giebt die Mengen der Reaktionsprodd. in Prozenten der theoretischen Ausbeute:

	p-Methoxytoluol	Toluol
Nitrat mit Alkohol, gewöhnlicher Druck . .	29	Spur
Sulfat mit Alkohol, gewöhnlicher Druck . .	66	Spur
Nitrat mit Alkohol, verminderter Druck . .	22	10
Sulfat mit Alkohol, verminderter Druck . .	77	Spur
Nitrat mit Alkohol, vermehrter Druck . . .	39	—
Sulfat mit Alkohol, vermehrter Druck . . .	61	Spur
Nitrat mit $NaOCH_3$	—	36

	p-Methoxytoluol	Toluol
Sulfat mit $NaOCH_3$	—	32
Nitrat mit Alkohol und KOH	—	44
Sulfat mit Alkohol und KOH	—	59
Nitrat mit Alkohol und K_2CO_3	—	53
Sulfat mit Alkohol und K_2CO_3	—	44
Nitrat mit Alkohol und Zinkstaub	—	nicht bestimmt
Sulfat mit Alkohol und Zinkstaub	—	46
Nitrat mit Alkohol und Zinkoxyd	17	22
Sulfat mit Alkohol und Zinkoxyd	20	48

Es bestätigt sich somit, dafs Verminderung des Drucks und der Temperatur die B. des Toluols begünstigt. Bei der Einw. von Methylalkohol auf das Nitrat bei gewöhnlichem Druck entsteht auch *Dinitro-p-kresol*, $C_6H_2CH_3{}^1NO_2{}^3OH^4NO_2{}^5$, dessen F. zu 80,5° ermittelt wurde. Auch der Äthyläther des Dinitro-p-kresols hat einen niedrigeren F., 71°, als von STÄDEL angegeben wurde. Dinitro-p-kresol entsteht auch bei der Einw. von verd. Salpeters. auf p-Methoxytoluol. Während Dinitrokresoläthyläther beim längeren Kochen mit verd. Salpeters. nicht verseift wird, findet Verseifung statt, wenn das p-Methoxytoluol durch die Salpeters. nitriert wird. Behandelt man p-Methoxytoluol mit konz. Salpeters. und Schwefels., so erhält man *Dinitro-p-kresolmethyläther*, F. 122°. Bei der Einw. von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat bei vermindertem Druck entsteht nicht die Dinitroverb., sondern *Mononitro-p-kresol*, $C_6H_3 \cdot CH_3{}^1 \cdot NO_2{}^3 \cdot OH^4$, F. 32°. Behandelt man die Diazosalze bei niedriger Temp. in Ggw. von Ätzkali mit Methylalkohol, so findet die Zers. nur langsam statt. Es scheint, dafs alle Substanzen, die die Bindung der S. befördern, die Toluolbildung erleichtern. Der besondere Einflufs des Zinkoxyds gegenüber dem Zinkstaub wird vom Vf. nicht gedeutet. (Amer. Chem. J. **19**. 531—47. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.)

BODLÄNDER.

George F. Weida, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen. XI. Die Reaktion von Salzen der Nitrodiazobenzole und der Diazobenzoësäuren mit Methylalkohol.* REMSEN u. GRAHAM (Amer. Chem. J. **11**. 319; C. **89**. II. 288) haben die Zers. der Diazoverbb. mit Äthylalkohol untersucht. Der Vf. erhielt bei der Einw. von Methylalkohol teilweise andere Ergebnisse. Für die Darst. von *o-Nitranilin* kann bei guter Kühlung eine Salpeters. D. 1,475—1,478 ohne Gefahr verwandt werden. Das nach der Vorschrift von KÖRNER erhaltene Filtrat vom o-Nitracetanilid enthält noch viel von diesem Prod., welches durch Extraktion mit Chlf. ausgezogen werden kann. Bei Behandlung von *o-Nitrodiazobenzolsulfat* mit Methylalkohol entsteht ausschliefslich Nitrobenzol. Das *p-* u. das *m-Nitrodiazobenzolnitrat* liefern bei gleicher Behandlung neben dem Nitrobenzol auch etwas Nitranisol. Während bei der Einw. von Äthylalkohol auf o- und m-Diazobenzoës. als Hauptprod. Äthylbenzoat entsteht und aus p-Diazobenzoës. p-Äthoxybenzoës., liefern alle drei Diazobenzoës. bei der Behandlung mit Methylalkohol als Hauptprod. die Methyläther der drei Methoxybenzoës. Aus *p-Diazobenzoësäurenitrat* entsteht auch eine kleine Menge der freien Aniss. Das Sulfat der *o-Diazobenzoës.* liefert bei Behandlung mit Methylalkohol neben dem Methylester der Methoxybenzoës. etwas Benzoësäuremethylester. Aus dem Nitrat der o-Diazobenzoës. entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und molekularer Umlagerung eine kleine Menge Nitrosalicyls.:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}N_2NO_3\\COOH\end{matrix}\right. = C_6H_3\begin{matrix}\diagup NO_2\\ -OH\\ \diagdown COOH\end{matrix} + N_2.$$

(Amer. Chem. J. **19**. 547—61. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

William Bromwell, *Über die Zersetzung der Diazoverbindungen. XII. Eine Untersuchung der Einwirkung von Methylalkohol auf das o-Diazotoluolsulfat.* Die Unters. des o-Diazotoluolnitrats mußte wegen wiederholter, äußerst heftiger, spontaner Explosionen dieses Salzes abgebrochen werden. Das *o-Diazotoluolsulfat* wurde durch Behandlung von o-Toluidinsulfat in A. mit den aus Arsenik u. Salpeters. entwickelten Dämpfen dargestellt. Es wird durch Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, während die p-Verb. erst bei höherer Temperatur vom Methylalkohol angegriffen wird. Bei der Einw. von Methylalkohol unter atmosphärischem Druck erfolgt fast ausschließlich die Methoxyrk. unter B. des Methyläthers des o-Kresols:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N_2 \cdot HSO_4} + CH_3OH = C_6H_4<^{CH_3}_{OCH_3} + H_2SO_4 + N_2.$$

Die Ausbeute an dem Ä. ist die nämliche, sowohl wenn der Methylalkohol langsam bei gewöhnlicher Temperatur, als wenn er schnell bei höherer Temperatur einwirkt.

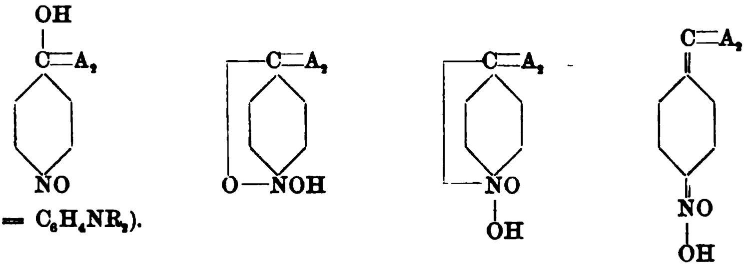
Das *o-Methoxytoluol (= o-Kresolmethyläther)*, $C_6H_4(CH_3)OCH_3$ ist eine farblose, stark lichtbrechende bewegliche Fl. von angenehmem, aromatischem Geruch, fast unl. in W., ll. in A. u. Ä., D^0. 0,9957, Kp. 171,35°. Bei Behandlung mit k. konz. Schwefels. giebt o-Methoxytoluol nur eine Sulfons., die *o-Methoxytoluolsulfonsäure*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3H$; schöne, sternförmige Aggregate von kurzen Nadeln, F. 212°, sll. in W. Das Kaliumsalz enthält $^1/_2$ Mol. Krystallw. und ist sll. in W., weniger l. in A., durchsichtige, rhombische Tafeln. Das Natriumsalz enthält $5^1/_2$ Mol. W. und bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die schnell verwittern. Das Bariumsalz krystallisiert entweder mit 2 Mol. W. in glänzenden, durchsichtigen Tafeln oder aus übersättigten Lsgg. mit 1 Mol. W. in undurchsichtigen, undeutlichen Krystallen. Das Calciumsalz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Ca + 9H_2O$, ist sll. in W., wl. in A. und bildet große, farblose, durchsichtige Tafeln, die schnell verwittern. Das Zinksalz krystallisiert mit $6^1/_2$ Mol. W. in ll. großen, farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen, schnell verwitternden Tafeln. Das Magnesiumsalz bildet große, gut ausgebildete, farblose, durchsichtige Prismen mit $5^1/_2$ Mol. W., die an der Luft nicht verwittern und in W. ll. sind. Auch das mit 6 Mol. W. in apfelgrünen, durchsichtigen Prismen krystallisierende Kupfersalz ist ll. und verwittert nicht. Das Bleisalz bildet dünne, perlmutterglänzende Blättchen mit 6 Mol. W., die leicht verwittern u. sich schnell zers. Durch Behandlung des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid wurde das *o-Methoxytoluolsulfochlorid*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_2Cl$, dargestellt, eine in W. l. krystallinische M. Durch Behandlung mit Ammoniak entstand aus dem Chlorid das *o-Methoxytoluolsulfonamid*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_2NH_2$, schöne weiße, dünne Nadeln, F. 137° Bei Behandlung des Sulfonamids mit Kaliumpermanganat in wss. Lsg. entsteht die *o-Methoxysulfaminbenzoës.*, $C_6H_3(OCH_3)(COOH)SO_2NH_2$, F. 211°. Die S. wurde mit Ätzkali bei mäßiger Temperatur geschmolzen. Aus der Schmelze wurde durch Salzs. eine in Nadeln krystallisierende S. gefällt, die bei 230° unter Zers. schm., mit Ferrichlorid eine rote Färbung giebt u. FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert (vgl. WALKER, nachstehendes Referat). — Bei der Oxydation des aus o-Diazotoluolsulfat erhaltenen o-Methoxytoluols mit Kaliumpermanganat entstand o-Methoxybenzoës., F. 98,5—99°, wodurch die Struktur des Prod. sicher festgestellt ist. (Amer. Chem. J. **19**. 561—78. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

Charles Walker, *Über die Einwirkung von Ätzkali auf o-Methoxysulfaminbenzoësäure.* Es wurde im Anschluß an die Arbeit von BROMWELL (vgl. vorstehendes Referat) nochmals das Verhalten der *o-Methoxysulfaminbenzoësäure* beim Schmelzen mit Ätzkali auf dunkle Rotglut geprüft. Beim Ansäuern der Lsg. der Schmelze fielen weiße, in W. l. Krystalle aus, denen die Formel einer *o-Oxysulfaminbenzoësäure*

$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}COOH\\OH\\SO_2NH_2\end{array}\right.$ zukommt. Die S. schm. bei 231° unter. Zers. In wssr. Lsg. giebt sie mit Ferrichlorid eine rote Färbung. Das Bariumsalz, $[C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)COO]_2Ba + 4H_2O$, bildet Aggregate dünner weißer Nadeln, das Calciumsalz, $[C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)COO]_2Ca + 6H_2O$, bildet lange faserige Nadeln, das Natriumsalz, $C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)COONa + 1^1/_2 H_2O$, krystallisiert in kurzen weißen Nadeln, das Silbersalz, $C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)COOAg$, bildet weiße Nadeln. Erhitzt man o-Methoxysulfaminbenzoës. mit konz. Salzs. im geschlossenen Rohr auf 150—160°, so entsteht Salicylsäure. (Amer. Chem. J. **19**. 578—80. Juli. Johns Hopkins Univ.) Bodl.

Maurice Prud'homme, *Neue Methoden zur Umwandlung der p-Nitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine oder in Basen, welche den Fuchsinen entsprechen.* Beim Kochen von 1 g p-Nitrodiaminotriphenylmethan mit 10 g NaOH (38°), 80 g H_2O und 160 g 95%ig. A. am Rückflußkühler (1 Stde.), Abdestillation des A. und Zusatz von Salzwasser entsteht ein Prod., welches mittels Reduktionsmittel in Parafuchsin oder in eine korrespondierende Base verwandelt werden kann, je nachdem man in saurer oder alkal. Lsg. arbeitet. Bei dieser Einw. von NaOH und verd. A. auf p-Nitrodiaminotriphenylmethan findet eine Wanderung des einen O-Atoms der NO_2-Gruppe statt, es entsteht das Carbinol oder die Base eines Diaminotriphenylmethans, welche eine NO-Gruppe in p-Stellung in dem nicht amidierten Benzolkern besitzt. Die entstehende Verb. muß also eine der folgenden Formeln haben:

I. II. III. IV.



(A = $C_6H_4NR_2$).

Vf. legt dar, weshalb Formel III. u. IV. nicht in Betracht zu ziehen sind. Es bleibt also Formel I., wonach die Verb. ein Nitrosocarbinol, u. Formel II., wonach das Prod. eine dem Chinonoxim analoge Konstitution besitzt. In Wirklichkeit entstehen bei der Rk. beide Prodd. gleichzeitig. Es gelang, dieselben bei Anwendung von *p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan* in kryst. Zustand zu isolieren: 1 g der tetramethylierten Leukobase wird mit 10 g NaOH (38°), 80 g H_2O und 160 g A. $1^1/_2$ Stde. gekocht. Nach 24 Stdn. scheiden sich aus der Lsg. rote Krystalle, F. 100 bis 105°, aus, während aus der Mutterlauge nach einigen Tagen sich gelbe Krystalle, F. 142—143°, absetzen. Bei der Einw. von Reduktionsmitteln in saurer oder alkal. Lsg. liefern beide Verbb. tetramethyliertes Fuchsinviolett; beide reagieren auf aromatische Phenole und Amine unter B. derselben Farbstoffe. Sie unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen SS. Die rote Verb. ist l. unter B. einer blauen, allmählich gelbgrün werdenden Färbung, während die gelbe Verb. eine fast farblose Lsg. bildet, welche beim Erhitzen gelbgrün wird. Vf. nimmt an, daß der gelbe Körper die der Formel I., der rote Körper die der Formel II. entsprechende Konstitution besitzt. — Durch die vorstehenden Verss. wird die Rosenstiehl'sche Fuchsinformel bestätigt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 643 u. 654—59. 5/7. Collège de France. Labor. von Schützenberger.) Hesse.

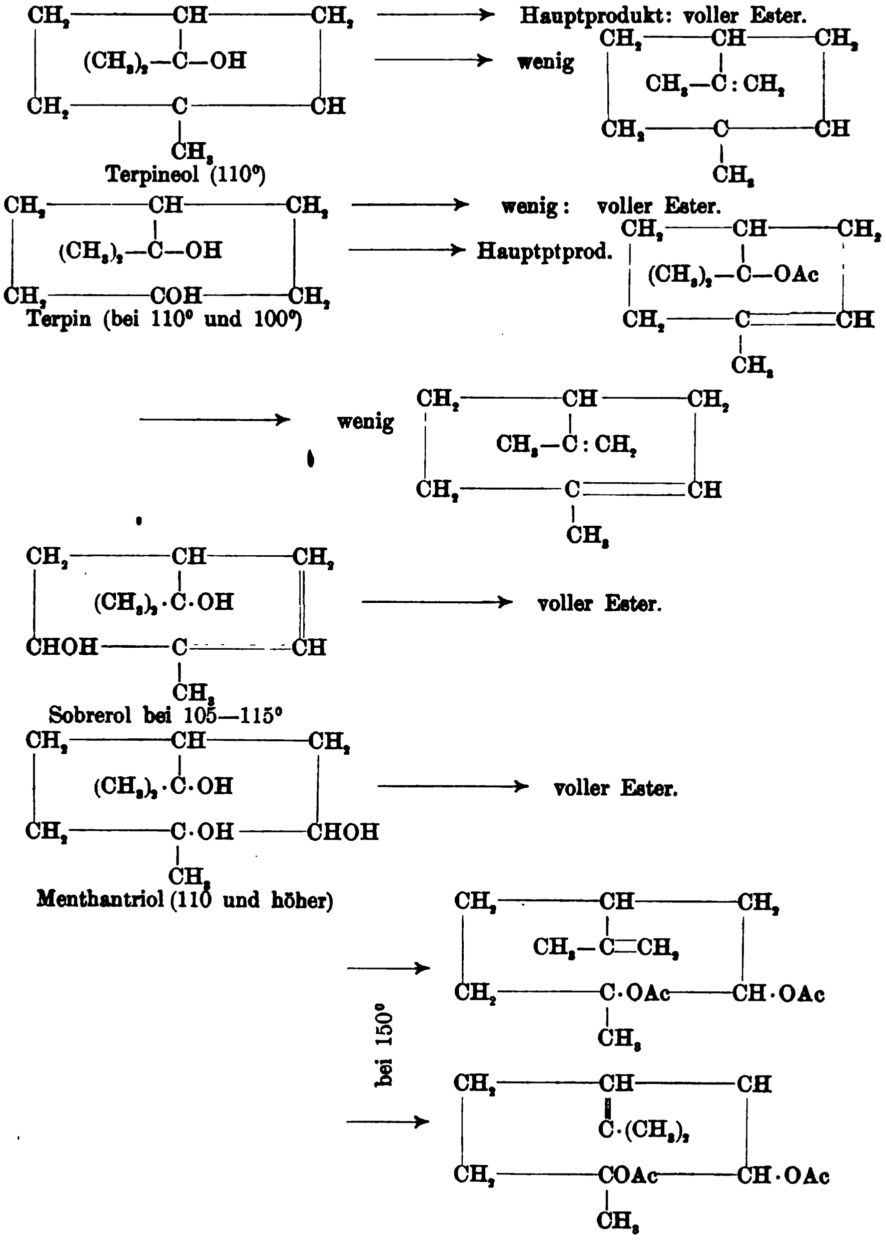
Em. Bourquelot, *Über einige Eigenschaften des Indigkarmins, welche einen Vergleich desselben mit den natürlichen oxydierenden Fermenten gestatten.* Setzt man zu einer mit wenig Na_2CO_3 versetzten Indigolsg. Glucose und erhitzt, so findet Entfärbung statt. Durch die Oxydation der Glucose hat der Indigo einen Teil seines O abgegeben unter gleichzeitiger Verwandlung in Indigweifs. Nach dem Abkühlen oxydiert und färbt sich der Indigo von neuem. Mit einer gegebenen Menge Indigo läfst sich eine grofse Menge Glucose durch Übertragung des Luftsauerstoffs oxydieren. — Bei Zusatz von 1 ccm einer $1^0/_0$ig. Indigolsg. zu 50 ccm H_2S-W. findet Entfärbung und Abscheidung von S statt. Beim Schütteln färbt sich die Lsg. infolge der Absorption von Luftsauerstoff wieder. — Indigkarmin verhält sich also wie die oxydierenden Fermente. Die Analogie geht noch weiter: Ebenso wie geringe Mengen H_2SO_4 die Einw. der oxydierenden Fermente hindern, so genügen 10—15 cg H_2SO_4, um die Rk. des Indigos auf H_2S zu unterdrücken. (Comptes rend. Soc. Biol. **1897**. 453; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 669. 5/7. Ref. ARTHUS.) HESSE.

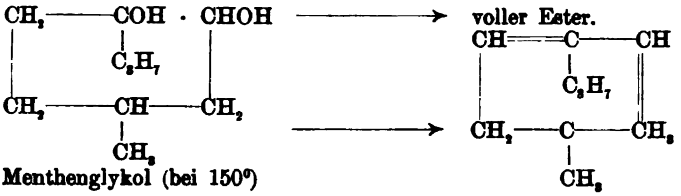
Alexander Ginsberg, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole der Terpenreihe.* Wie MENSCHUTKINS Unterss über Esterifikationsgeschwindigkeit der Alkohole mit Säuren erwiesen (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **10**. 367), verläuft bei tertiären Alkoholen diese Rk. unter hauptsächlicher B. ungesättigter KW-stoffe neben wenig Ester. Die reinen tertiären Ester zeigten sich jedoch beständig, und D. P. KONOWALOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **18**. 346) bewies, dafs sich dieselben nur in Ggw. freier Säuren zersetzen, wodurch der besondere Verlauf der Rk. seine Erklärung fand. Bei Vf.'s Verss., das Methan 1·2·8 triol mit Essigsäureanhydrid zu dehydratieren (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 122) erwies sich, dafs sich nur das *tertiär gebundene* OH entfernen liefs, was Verfasser veranlafste, die Untersuchungen auf die tertiären Alkohole mit bekannter Struktur auszudehnen. — 30 g inakt. *Δ^1-Menthen-8-diol* (Terpineol) (OH — sekundär?). (F. 35°) wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid zehn Stunden auf 110° erhitzt; aus der Fraktion Kp_{16}. 117—118° des Reaktionsprod. wurden 7,5 g *des Essigesters*, in den niederen 2 g Dipenten erhalten, was die leichte Dehydratierbarkeit des Terpineols beweist (vergl. LAFONT, Ann. Chim. Phys. [6]. **15**. 211) DOBROCHOTOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 344; FLAVITZKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **12**. 59). Journ. russ. phys.-chem. Ch. **19**. 235).

Menthan 1·8-diol (Terpin; beide OH tertiär), erhalten durch Dest. des Terpinhydrates wurde mit Essigsäureanhydrid in geringem Überschusse: (1) zehn Stunden auf 110°, (2) fünf Stunden auf 100°, (3) 24 Stunden auf 100° und folgendem, zweiwöchentlichem Stehen, (4) zehn Stunden auf 150° erhitzt. Reaktionsprod. (1) ergab eine Mischung des Terpinesters mit Terpineolester und eine ungesättigte Verb. NOCl nach THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 454; C. **94**. I. 581) gab nur eine braune Färbung. (2) Aus den Fraktionen Kp_{140}. 140—147° wurden *Krystalle des wasserfreien Terpins*, F. 102—105°, erhalten, die in Form und Glanz Diamanten ähneln. (3) verlief wie (1). (4) ergab B. von kleinen Mengen Terpinolen, Terpinen u. hauptsächlich Dipenten. Vf. schlägt letzteres Verf. für die *Darstellung des Dipentens* vor. Bei Erhitzen von 100 g Terpin mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid zehn Stunden auf 200°, nachfolgendem Sättigen mit KOH u. Dest. mit Wasserdampf beträgt die Ausbeute 98—99% der Theorie. — *Δ^1-Menthen-6·8-diol* (Sobrerol — OH bei C_8 tertiär, bei C_2 sekundär) giebt bei analoger Behandlung bei 105—115° einen *Diacetylester* Kp_{14}. 159—161,5°. Dehydratationsprodd. waren nicht nachzuweisen.

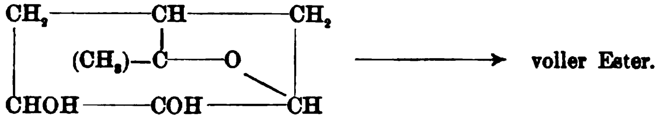
Aus *Menthan-1·2·8-triol* (ein sekundäres und zwei tertiäre OH) wird aus Fraktion Kp_{20}. 193—195° der *Triacetylester*, $C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)_3$, erhalten, der bei Dest. unter gewöhnlichem Druck sich zu dem *$\Delta^{8(9)}$-Menthan-1·2-diol-diacetylester* zers. Cymol konnte *nicht* nachgewiesen werden. — Von den beiden bekannten bitertiären α-Gly-

kolen dieser Reihe: das *Menthan-4·5-diol* (Menthenglykol. Tolloczko, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1636—44; C. **95**. I. 543) und Pinolglykol (Wagner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 329; C. **94**. II. 287. und Wallach, Liebig's Ann. **259**. 312) bildet letzterer mit Essigsäureanhydrid selbst beim Erhitzen 24 Stunden auf 150° *nur* Diacetylester. — Das Verhalten der angeführten Verbb. wird durch folgende Formeln illustriert:





Menthenglykol (bei 150°)



Die Dehydratation mit Essigsäureanhydrid richtet sich folglich auf den das OH tragenden C unter B. der Äthylenbindung; die B. von Cymol aus Menthantriol (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 131) enthält keinen Widerspruch mit obigem, stellt vielmehr einen Analogiefall dar mit dem von Baeyer beobachteten Übergang der Dihydrophtals. in Phtals. — Das OH des C^1 ist beweglicher, als das bei C^8, jedoch nur, wenn es kein v. OH besitzt; letzterenfalls wird es nur schwer entfernt. Dies ist bei dem Menthantriol der Fall, wo, entgegengesetzt dem Verhalten des Terpins, die Dehydratation bei C^1, nicht bei C^8 eintritt; beim Kochen des Menthantriols mit verd. H_2SO_4, und des Pinoglykols 10 Stunden mit verd. HCl konnte Dehydratation *nicht* erzielt werden. Es ist dies ein schroffer Unterschied, den besagte Hydroxylverbb. den ihnen in der aliphatischen Reihe entsprechenden gegenüber zeigen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 249—60. April. Univ.-Lab. Petersburg.) Pinkus.

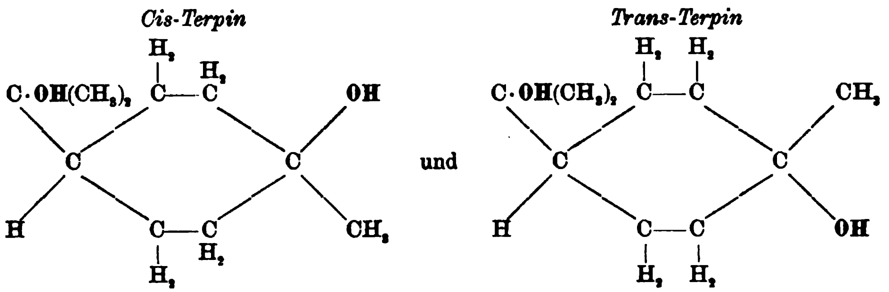
Alexander Ginsberg, *Zur Geschichte des Terpinhydrats und Sobrerols*. Vf. findet, dafs die in der Geschichte der Chemie eingebürgerten Daten, den Untersuchungsgang obiger Verbb. betreffend, sehr mangelhaft sind. Das *Terpinhydrat*, $C_{10}H_{20}O_2 \cdot H_2O$, wurde nicht erst 1838 von Hertz, sondern 1827 von Voget dargestellt; derselbe giebt folgende Vorschrift für dessen Darst.: 4 Drachmen dest. Terpentin, 2 Drachmen $HNO_3 \cdot (1{,}25)$, $^1/_2$ Drachme Bernsteinöl u. nach vierwöchentl. Stehen der Mischung 1 Drachme A. 80°. — Dumas und Péligot gaben die erste Analyse der Substanz, Blanchet und Sell, denen dieselbe zugeschrieben wird, hatten (wie das Verhalten des Prod. und selbst die Analyse nach Berichtigung eines Rechenfehlers zeigt) das *Sobrerol* in den Händen. Dieses war schon von Marguéron (1797) und rein von Boullay (1804) erhalten worden; nach diesen wurde seine Darst. lange vor Sobrero (1851) von Buchner (1820), Boissenot und Persot (1826), Geiger (1826) und sehr genau von Bernhardi und Trommsdorff (1828) und Brandes (1837) ausgeführt und beschrieben. Hertz hatte nach dem von ihm angewandten Verf. neben Terpinhydrat auch Sobrerol und Terpindichlorhydrat erhalten, letztere jedoch übersehen. —

Nach Vf.'s eigenen Verss. entsteht bei längerem Stehen von französischem Terpentin unter der Einw. von Luft und W. stets Sobrerol, das, wie viele andere Verbb. (Terpin, Terpineol etc.), aus Lsgg. in Terpentin nur äufserst schwer herauskrystallisiert. Die himbeerrote Farbe, mit der sich das Sobrerol in konz. H_2SO_4 löst, während das Terpin, nur wenn in gröfseren Mengen vorhanden, derselben ein langsam in ziegelrot übergehendes Gelb mitteilt, ist eine charakteristische Reaktion für diese Verbindung.

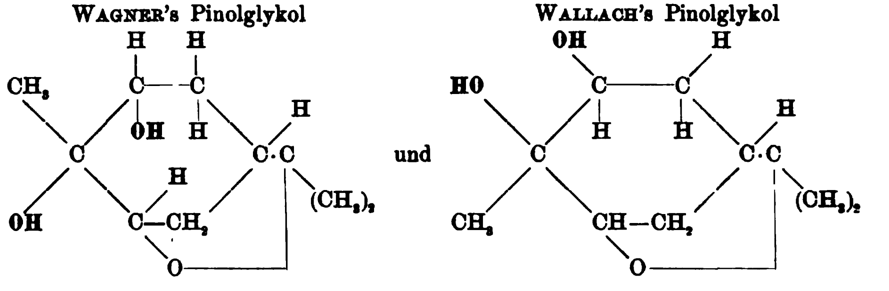
Die ältere Litteratur des Gegenstandes wird sehr vollkommen angeführt: Marguéron, Ann. de Chim. Pluviose V. (1797). **21**. 174. — Boullay, ib. Messidor. XII. **41**. 270. — Buchner, Buchner's Repertorium f. d. Pharmaz. 1820. **9**. 276; ib. 1825.

22. 422. — BOISSENOT et PERSOT, Ann. Chim. Phys. 1826. **31**. 442. — GEIGER, GEIGER's Magazin d. Pharmazie. 1826. **16**. 63. — VOGET, BRANDES' Archiv d. Apothekervereins f. d. Pharm. 1827. **23**. 195. — BERNHARDI u. TROMMSDORFF, TROMMSD. N. Journ. d. Pharm. 1828. **16**. 46. — BLANCHET und SELL. LIEBIG's Ann. 1833. **6**. 265. — DUMAS u. PELIGOT, Ann. Chim. Phys. 1834. **57**. 334. — BRANDES, BRANDES' Archiv d. Pharm. 1837. [2.] **11**. 285. — HERTZ, POGGENDORFF's Ann. d. Phys. und Chem. 1838. **44**. 190. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 260—67. Petersburg.) PINKUS.

Alexander Ginsberg, *Einiges zur Cis-trans-Isomerie in der Terpenreihe.* Da erwiesenermaßen das OH in Terpenen in der C_3H_7-Gruppe nicht im Kerne steht, so schlägt Vf. vor, die von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2861; C. **93**. II. 1093) für diese Verbb. vorgeschlagenen Formeln wie folgt abzuändern:

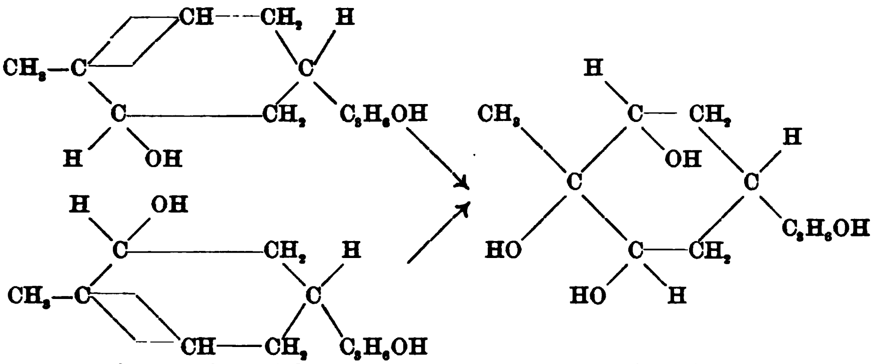


Dasselbe bezieht sich dann auch auf die Terpinhaloidhydrine. In das Schema dieser Formeln fügen sich die Anlagerungsrkk. bei den Terpenen sehr bequem ein. Unterss. von BAEYER (l. c.) und SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2189; C. **95**. II. 788) haben gezeigt, daß sich Halogene in cis-trans, Hydroxyle in cis-cis anlagern. Dieses wirft Licht: 1. auf die Isomerie der *Pinolglykole*, deren einer von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2709; C. **95**. II. 1159) aus Dibrompinol, der andere von WAGNER (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 329) aus Pinol durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten wurde.



2. Auf die Ursache der schlechten Ausbeuten an Pinol aus bromiertem Terpineol; das Br tritt augenscheinlich in trans-Stellung, wodurch die B. des Pinolringes unmöglich gemacht wird; Vf. glaubt, daß man durch Steigerung der Bromierungstemperatur, da die Halogene dann eher in cis-Stellung eintreten, bessere Ausbeuten erzielen dürfte.

3. Die B. des *Sobrerythrits* aus optisch verschiedenen Sobrerolen (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 569) wird wie folgt erklärt:

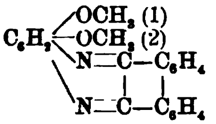


Optisch aktive Sobrerole. Sobrerythrit.

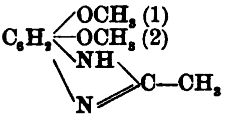
(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 267—71. April. Univ.-Lab. Petersburg.) PINKUS.

Ch. Moureu, *Über das Veratrylendiamin.* Bei Einw. von gewöhnlicher HNO_3 auf Veratrol entsteht Nitroveratrol (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 477; C. **96**. I. 799), während bei Anwendung von konz. HNO_3 (D. 1,48) bei 0—5° ein *o-Dinitroveratrol*, feine, citronengelbe Nadeln, F. 129—130°, erhalten wird. Durch Reduktion liefert dieses Dinitroveratrol *o-Veratrylendiamin*, kleine Prismen, F. 131—132°, kl. in Ä., ll. in A., Chlf., W., wl. in Bzl. und Toluol. Alle Lsgg. färben sich an der

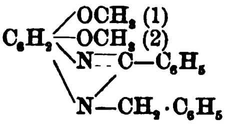
I.



II.



III.



Luft schwarz. Folgende Verss. zeigen, daſs das Diamin eine o-Verb. ist: 1. Einwirkung von Phenanthrenchinon in essigsaurer Lsg. führt zu *Veratrylphenanthrazin* (I.), feine, gelbe Nadeln, F. 255°, werden durch H_2SO_4 violett gefärbt. — 2. Einwirkung von Essigsäure liefert *Äthenylveratrylenamidin* (II.), F. 170°, ll. in W., wl. in Ä. Die wss. Lsg. giebt mit $PtCl_4$ u. Pikrins. krystallinische Ndd. — 3. Einwirkung von Benzaldehyd. 2 Mol. Benzaldehyd geben mit der wss. Lsg. von 1 Mol. des Chlorhydrats der Base einen Nd. des swl. Chlorhydrats des *Veratrylbenzaldehydins* (III.), feine, weiſse, glänzende Nadeln, F. 134—135°. Die eine der beiden NH_2-Gruppen steht also am Kohlenstoffatom 4, die andere kann an C_3 oder C_5 stehen. — Beim Nitrieren von Veratrol bei 0° entsteht also ein o-Dinitroderivat, auch unter anderen Bedingungen bildet sich leicht ein o-Prod., so beim Nitrieren bei 20° oder bei Vermeidung von Abkühlung und beim Nitrieren von Mononitroveratrol. In allen diesen Fällen entsteht als Hauptprod. (90%) das o-Prod. — GRIMAUX und LEFÈVRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **6**. 418; C. **91**. II. 933) haben dagegen dargelegt, daſs beim Dinitroguajakol die NO_2-Gruppen in p-Stellung zu einander stehen. NIETZKI und MOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2183; C. **93**. II. 805) haben bewiesen, daſs beim Nitrieren von Diacetylbrenzkatechin ein o-Prod. nicht entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 31—34. [5/7.*].) HESSE.

Oechsner de Coninck, *Einwirkung des Tannins und der Gallussäure auf Chinolinbasen.* 1. *Lepidin*, $C_{10}H_9N$. Setzt man reines und trockenes Tannin zu frisch rektifiziertem, reinem Lepidin, so l. das Tannin sich teilweise, es entsteht aber weder Nd., noch Färbung. Erst nach längerer Zeit, wenn das Gemenge an der Luft und

am Licht steht, bildet sich eine dunkelrote Färbung. Galluss. löst sich in gleicher Weise, es entsteht auch erst später eine Färbung, ein Nd. bildet sich nicht. — Bei Zusatz von trockenem Tannin oder Galluss. zu einer Lsg. von Lepidin in A. oder Ä. entsteht kein Nd., nach längerer Zeit tritt Rotfärbung ein. Dagegen giebt reines Lepidin mit einer wss. Tanninlsg. einen weifsen Nd. Bei Zusatz einer Lsg. von Tannin in absol. A. zu reinem Lepidin entsteht kein Nd., bei Zusatz von viel W. wird ein weifser, amorpher Nd. erhalten. — *Chinolin.* Die Wiederholung der mit Lepidin aus Steinkohlenteer gemachten Verss. mit reinem Chinolin ergab dieselben Resultate. — *Chinaldin* zeigte dieselben Erscheinungen wie Lepidin u. Chinolin. — Die Chinolinbasen verhalten sich also gegen Tannin und Galluss. wie die Pyridinbasen, die Pyridinhydrüre u. wie eine Anzahl flüchtiger Alkaloide. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 37—38. [5/7.*] Montpellier. Lab. des Vf.'s.) HESSE.

Tardy, *Über französisches Bitterfenchelöl.* Vf. hat in diesem Öl folgende Prodd. nachgewiesen: Rechtspinen, Cymol, Phellandren (?), Fenchon, Esdragol, Anethol, Anisaldehyd, Anisketon, Anissäure u. eine kryst. Verb. $C_{18}H_{14}O_2$. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **17**. 580. 660—64. 5/7. u. 20/6. [28/5.*].) HESSE.

Physiologische Chemie.

Hermann Coenen, *Über die Salze des menschlichen Blutserums.* Vf. hat den Salzgehalt des Serums in einigen Fällen von sekundärer Anämie festgestellt. Er fand in dem einen Falle 9,639°/₀ Trockensubstanz und 0,4298°/₀ Asche, in einem zweiten 9,195°/₀ Trockensubstanz und 0,8157°/₀ Asche, in einem 3. Falle 6,0427°/₀ Trockensubstanz und 0,6816°/₀ Asche (Carcinoma ventriculi) und in einem 4. Falle (Pneumothorax sinister) 9,112°/₀ Trockensubstanz und 0,2336°/₀ Asche. Beim Fall 1 u. 2 handelte es sich um Pleuritis und Insufficientia valvulae aorticae u. mitralis, Stenosis valvulae aorticae. Unter Zugrundelegung der von C. SCHMIDT und E. GRAWITZ gefundenen Normalzahlen schliefst Vf., dafs in den vier unters. Fällen von sekundärer Anämie eine Verminderung des Trockenrückstands des Serums bestand, und dafs der Salzgehalt ebenfalls gesunken war. Man kann die Abnahme des Trockenrückstandes im Serum nicht nur als Effekt der Verminderung des Serumeiweifses gelten lassen, sondern auch als Folgeerscheinung der Verminderung der Serumsalze. (Diss. Berlin. 16/3.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Über Hühnereiweifs* (vgl. Pharm. Centr.-H. **38**. 224; C. **97**. I. 1129). Frisches Eiweifs giebt, bei 100° getrocknet, einen Verlust von 87—88°/₀. Zu einem Kilo „Albumen ovi siccum" mit ca. 16—17°/₀ H_2O-Gehalt sind ca. 7—8 kg frisches Eiweifs nötig. Frisches Hühnereiweifs enthält neben Eiweifs noch etwas Eigelb, Fibrin (ca. 1°/₀) etc. Durch Schlagen des Eiweifses zu Schaum und Kolieren nach der Wiederverflüssigung kann man das Fibrin entfernen. Die Jodabsorption giebt keinen Aufschlufs darüber, ob Eiweifs noch Fibrin enthält oder nicht, da die „Jodabsorptionszahl" des Fibrins (174—178) von der des Eiweifses (ca. 155) zu wenig abweicht. Vf. fand ferner, dafs fibrinhaltiges Eiweifs erheblich mehr in W. unl. Rückstand (6,32°/₀ wurden bei einem selbst dargestellten Prod. gefunden) giebt, als defibriniertes Eiweifs (3,97°/₀). Letzteres löst sich auch klarer u. schneller in W., ersteres nur trübe und schwer. Während aufserdem defibriniertes Eiweifs in verd. (30°/₀ig.) Essigs. sll. ist, welche Lsg. auf Zusatz von W. oder A. klar bleibt, löst sich Fibrin gar nicht in verd. Essigs., u. fibrinhaltiges E. nur teilweise; im letzteren Falle werden geringe Anteile von Fibrin, welche beim Kochen gel. wurden, durch Zusatz von W. oder A. sofort gefällt. — Vf. schlägt folgende „quantitative" Prüfungsmethode für „Albumen ovi siccum" vor: Identität: Durchscheinende, hornartige M. oder gelb-

liches Pulver, geruch- u. geschmacklos, unl. in A., mit W. eine neutrale, trübe Lsg. gebend. 5 ccm der wss. Lsg. ($^1/_{1000}$) scheiden, mit 10 Tropfen HNO_3 vorsichtig erwärmt, reichlich geronnenes Eiweifs ab. — Prüfung auf Gummi, Dextrin, Eigelb etc.: Die Jodaufnahme soll mindestens 12% betragen. — Wassergehalt: 15—17% (bei 100° trocknen!). — Unl. Bestandteile (Fibrin etc.): Der in W. unl. Rückstand darf höchstens 4—5% ausmachen. — Fibrinprüfung: 0,1 g Eiweifs, zerrieben, müssen nach 5 Min. langem Kochen mit 10 ccm verd. (30%ig.) Essigs. sich völlig lösen; diese Lsg. darf mit 20 ccm W. oder A. keinen Nd. geben. — Aschebestimmung. (Pharm. Centr.-H. **38**. 449—53. 15/7. Helfenberg. Chem. Fabrik von E. Dieterich.) v. Soden.

L. Vaudin, *Über den Reichtum der Milch an mineralischen Bestandteilen und darunter Erdalkaliphosphaten.* Von einigen Analytikern sind bedeutende Schwankungen im Gehalte der Milch an Mineralstoffen beobachtet worden, während von anderen nur eine geringe Schwankung (7—8%) konstatiert ist. Vf. hat, um die Frage zu entscheiden, welcher Gehalt an Asche normaler Milch zukomme, Milch von Kühen verschiedener Rasse, Ernährungsweise in den verschiedensten Monaten und Laktationsperioden untersucht u. festgestellt, dafs normale Milch 7—8 g pro Liter an Mineralsubstanzen enthält. Der Boden des Landes, aus dem die Kuh herstammt, die Rasse des Tieres, seine Ernährung, seine tägliche Milchabsonderung haben nur einen ganz untergeordneten Einflufs auf den Milchaschengehalt. Der Gehalt an Phosphaten der alkalischen Erden (Kalk- durch NH_3 fällbaren Mn- und Fe-Phosphate) bewegt sich zwischen 3,3—4%. Die Ursachen dieser geringen Schwankungen liegen in der Individualität u. der Ernährung. Gewisse normale oder pathologische Einflüsse, die die Natur der Milch modifizieren, führen eine Vermehrung der Aschen und Proteïnsubstanzen herbei, die nicht parallel den in den normalen Milchsorten vorhandenen entsprechenden Stoffen verläuft. (Ann. Inst. Pasteur **11**. 541—44. 11/7.) Prosk.

C. Delezenne, *Über die Einwirkung des Aalserums auf die Koagulierung des Blutes. Bildung einer antikoagulierenden Substanz bei der künstlichen Zirkulation des Aalserums durch die Leber.* Das Aalserum hat bei direktem Zusatz zu Hundeblut im Augenblick des Austretens des Blutes aus den Gefäfsen keine antikoagulierende Wirkung. Bei der Injektion von 0,02 ccm Serum pro Kilogramm Körpergewicht in die Venen des Hundes wird das Blut nicht freiwillig koagulierbar. Das Serum verhält sich also wie die Proteosen. Das so inkoagulierbar gemachte Hundeblut besitzt die Eigenschaft, das natürliche Hundeblut in vitro inkoagulierbar zu machen; es enthält also eine neugebildete Substanz, welche im Organismus durch die Einw. des Aalserums entsteht, und welche die antikoagulierende Wirkung besitzt. Läfst man das Aalserum künstlich durch eine Leber zirkulieren, so konstatiert man das Entstehen der antikoagulierenden Substanz, welche nicht bei dem Tier entsteht, welchem die Leber entnommen war. Man kann aus diesen Thatsachen den Schlufs folgern, dafs die antikoagulierende Substanz von noch unbekannter Natur bei der Berührung des Aalserums mit dem lebenden, hepatischen Gewebe entsteht. (Comptes rend. Soc. Biol. **1897**. 42; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 669—70. 5/7. Referent Arthus.) Hesse.

L. Camus, *Einwirkung des Lichtes auf die Oxydation der Farbstoffe des Blutserums.* Das Blutserum zeigt je nach der Tierart eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung. Besonders intensiv ist die Färbung beim Pferdeserum. Der Serumfarbstoff zeigt Analogien mit dem Gallenfarbstoff. Das Serum verliert allmählich seine gelbe Farbe, um eine grünliche anzunehmen, und wird schliefslich entfärbt. Zu diesen Umwandlungen ist die Ggw. von Licht und O notwendig. Es scheint nicht, dafs dabei eine Oxydase mitwirkt. Es geht dieses aus Verss. hervor, welche mit

einem Serum angestellt wurden, welches auf 63—70° erhitzt worden war. (Comptes rend. Soc. Biol. **1897**. 230; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 670—71. 5/7. Referent ARTHUS.) HESSE.

Ludwig Eisenstadt, *Über die Möglichkeit, die Darmfäulnis zu beeinflussen.* Die Verss. erstreckten sich in erster Linie auf Feststellung des Einflusses der sterilen Kost auf die Eiweifsfäulnis im Darm. Hierbei ergab es sich, dafs die Sterilisation der Nahrung keine nennenswerte Verminderung derselben bedingte. Dagegen kann die Milch die Eisweifsfäulnis ganz erheblich beeinflussen. Dabei kommen die in ihr enthaltenen Kohlehydrate nach Vf.'s Unterss. nicht in Betracht; nach HIRSCHLER sind die Fette ohne Einflufs, und nach SCHMITZ bewirkt Caseïn keine Verminderung der Ätherschwefelss. Dafs der Mangel an Bakterien in der gekochten Milch ohne Bedeutung ist, hat Vf. gezeigt.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind die im Organismus entstehenden aromat. Verbb. nicht alle im gleichen Mafse einer chem. Beeinflussung zugänglich. Während die Indolbildung zum Teil oder gänzlich aufhören kann, z. B. bei kohlehydratreicher Kost, aber auch bei arzneilicher Einw., zeigt sich in der Entw. der übrigen, aus dem aromatischen Kern des Eiweifses stammenden Körper noch keine Verringerung. Diese Erscheinung hängt gewifs mit dem Entstehungsorte dieser Prodd. zusammen. Es ist nicht gerechtfertigt, aus dem Verschwinden der Indikanrk. im Harn ein Aufhören der Darmfäulnis zu folgern. (Diss. Berlin. 12/3.) PROSKAUER.

Paul Ruth, *Über die Wirkung einiger Gelsemininverbindungen auf Kaltblüter.* Vf. hat seine Verss. mit dem von L. SPIEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Heft 8; C. **93**. II. 56) beschriebenem Präparat angestellt. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{26}N_2O_3HCl$, erzeugte bei eine gesteigerte Reflexerregbarkeit des Rückenmarks u. ein Aufhören der Kaltblütern willkürlichen Bewegungen. Weitere Verss. wurden mit dem *Acetylgelsemininchlorhydrat*, dem *Benzoylgelseminin*, dem *Gelsemininjodmethylat* und dem *Gelsemininmethylammoniumhydrat* angestellt. Diese fünf geprüften Verbb. sind nach ihrer physiolog. Wirkung auf Frösche in zwei scharf gesonderte Gruppen zu teilen. In die erste gehören das Gelsemininchlorhydrat, die Acetyl- und Benzoylverbb. mit den oben für erstgenannte Verb. angegebenen Wirkungen. Die zweite Gruppe umfafst das Jodmethylat und die Ammoniumhydratverb.; diese setzen die Pulsfrequenz u. Herzkraft herab und lähmen die peripherischen motorischen Nervenendigungen. (Diss. Berlin. 17/11. 1896.) PROSKAUER.

W. Spitzer, *Die Bedeutung gewisser Nukleoproteïde für die oxydative Leistung der Zelle.* In Fortsetzung früherer Verss. (PFLÜGER's Arch. **60**. 303; C. **95**. I. 1176) bestimmt Vf. die Intensität der oxydativen Leistung verschiedener Gewebe, indem er die durch die Organe aus Wasserstoffsuperoxyd erzeugte Sauerstoffmenge ermittelt. Die Intensität ist bei den einzelnen Geweben eine sehr verschiedene. Nach der Stärke ihrer oxydativen Wirkung ordnen sich die Gewebe folgendermafsen: Blut, Milz, Leber, Pankreas, Thymus, Gehirn, Muskeln, Eierstock, Eileiter, Protoplasmagifte, wie Cyankalium u. Hydroxylamin, schwächten, bezw. vernichteten die oxydative Leistung der Gewebe. Am günstigsten erwies sich die Temperatur von 30—50°, während hohe Kältegrade, sowohl als Temperaturen bis 120° die oxydative Wirkung der Gewebe nicht völlig vernichteten. Ätzalkalien u. Mineralss. hemmen schon in verd. Legg. die Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd. Die wirksame Substanz ist nur zum Teil durch W. extrahierbar.

Aus der Leber konnte eine durch SS. fällbare Substanz erhalten werden, welche die oxydative Wirkung in hohem Grade besafs. Dieselbe enthielt 49,12% C, 7,14% H, 15,55% N, 0,96% P und 0,233% Fe. Nach ihrer Zus. und ihrem Verhalten ist sie als Nukleoproteïd anzusehen. Sie enthält das Eisen in fester organischer Bindung.

Ähnliche Nukleoproteïde wurden aus der Pankreas, den Nieren, dem Hoden, der Thymus, den Blutzellen gewonnen.

Vf. spricht dem organisch gebundenen Eisen dieser Nukleoproteïde eine wesentliche Rolle bei der oxydierenden Wirkung zu, ohne damit sagen zu wollen, daſs alle Eisen in organischer Bindung enthaltenden tierischen Substanzen das Vermögen besitzen, Sauerstoff zu übertragen. — Bei Sauerstoffmangel wirken die Nukleoproteïde reduzierend. (Pflüger's Arch. **67**. 615—66. Breslau. Chem. Labor. d. physiol. Inst.)

Siegfried.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Aronson, *Über eine neue Methode zur Desinfektion von gröſseren Räumen mittels Formalin.* Vf. hat das von der chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering, zum Patent angemeldete Verf., zur Desinfektion von Wohnräumen ausreichende Mengen von Formaldehyd schnell zu entwickeln, geprüft. In einem zu diesem Zwecke konstruierten App. wird Trioxymethylen erhitzt. Vf. hat bereits früher gezeigt, daſs das letztere ein nahezu ungiftiger Körper ist, der selbst von Kindern in groſsen Mengen innerlich vertragen wird. Die oben genannte Fabrik hat den polymerisierten Formaldehyd in stark komprimierten Zustand, Pastillenform, gebracht und zwar wiegt jede dieser Pastilen 1 g.

Das Wesen des erwähnten App. besteht darin, daſs das Trioxymethylen durch h. Verbrennungsgase in gasförmigen Formaldehyddampf übergeführt und die Verbrennungsgase mit dem Formaldehyddampf nachträglich gemischt werden. Hierdurch soll dem letzteren selbstthätig die nötige Menge Feuchtigkeit zugeführt werden, wodurch eine Polymerisation verhindert und eine ausgiebige Desinfektion ermöglicht wird. Gleichzeitig findet durch den Strom der Verbrennungsgase eine ungemein rasche Verteilung des wirksamen Formaldehydgases in den Räumen statt. Der App. selbst besteht aus einem cylinderförmigen Blechmantel, unter dem sich ein mit Dochten versehenes Spiritusbassin befindet. Im oberen Teil des Mantels hängt ein Einsatz, in den die ausreichende Anzahl Pastillen hineingebracht wird, u. der eine Anzahl Schlitze in seinem oberen Ende enthält, durch welche die bei der Verbrennung des Spiritus entstehenden Prodd. hindurchstreichen müssen. Der App. wird auf den Fuſsboden des zu desinfizierenden Raumes gestellt; zur Entw. gröſserer Mengen von Formaldehyd verwendet man mehrere dieser Desinfektoren. Bei Verss. mit 2 g und 1 g Formaldehyd pro Kubikmeter Raum und mit den verschiedensten pathogenen Bakterien wurde eine zufriedenstellende Desinfektion erzielt; für die Praxis wird 1 g Formaldehyd pro Kubikmeter ausreichen. Vf. stellte in Übereinstimmung mit anderen Autoren fest, daſs die Penetrationskraft des Formaldehyds eine sehr geringe ist, und daſs sich seine Anwendung in der Desinfektionspraxis daher darauf beschränken wird, die oberflächlich gelegenen Keime zu vernichten; hierzu gehören die an den Umfassungsflächen der Räume und an freiliegenden Gegenständen befindlichen Krankheitserreger. Ein weiteres Wirkungsgebiet wird sich ein nach demselben Prinzip gebauter kleinerer App. zur Desodorisierung von Krankenräumen, Klosets u. dergl. erschlieſsen; es gelingt mit demselben, ganz kleine Mengen Formalin kontinuierlich, z. B. 1 g in mehreren Stdn., zu entwickeln. (Z. Hyg. **25**. 168—78. [26/4.*] Ver. f. öffentl. Gesundheitspflg. Berlin.) Proskauer.

Marx, *Über die heutigen Klärmethoden für Kanalwässer und deren Wert.* Auf Grund seiner Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs es ein absolut vollkommenes Reinigungsverf. der städtischen Kanalwässer, das allen Anforderungen der Hygiene und dem volkswirtschaftlichen Gesichtspunkte der Verwertung der Pflanzennährstoffe gerecht wird, nicht giebt. Die vollkommenste Klärung der Kanalwässer

erfolgt bis jetzt durch Rieselung auf gut vorbereiteten und geleiteten Rieselfeldern. Diese sind nach den bisherigen genauen Beobachtungen an vielen Orten weder die Vermittler von Infektionskrankheiten gewesen, noch haben sie die nähere Umgebung durch üble Gerüche belästigt. Die unvollkommenste Klärung der Abwässer findet in Sedimentierbecken statt; als Vorbereitung der Kanalwässer für die Einleitung in einen Fluſs ist dieses Verf. von Vorteil (?).

Bei der Selbstreinigung der Flüsse spielen physikalische, chemische und biologische Vorgänge eine Rolle; die Hauptthätigkeit bei diesem Reinigungsprozeſs fällt den chlorophyllfreien Algen zu. Bei der Klärung der Kanalwässer durch Zusatz chemischer Fällungsmittel ist die mechanische Reinigung durchweg eine sehr gute, namentlich trifft dies beim Rothe-Röckner'schen Verf. zu. Dagegen ist die chemische und bakteriologische Reinigung bei allen mit Kalk allein oder mit Kalk in Verb. mit anderen Fällungsmitteln arbeitenden Methoden eine sehr mangelhafte. Dem Hulwa'schen Verf. spricht Vf. eine Keimtötung zu. Von den unter Ausschluſs von Kalk arbeitenden Verff. hat sich das Ferrozone-Polarite-System weitaus am besten bewährt (das Verf. wird aber auch bereits in England verlassen. D. Ref.). Die Rückstände bei diesem System sind wertvoller, als bei irgend einem der Kalkverff., lassen daher (nach Vogel) eine landwirtschaftliche Ausnutzung zu Dungzwecken zu. Je gröſsere Kalkmengen zur Klärung benutzt werden, desto geringwertiger sind die Rückstände. Die Elektrizität hat bis jetzt den Erfahrungen, in ihr ein zweckmäſsiges, wirksames und wohlfeiles Klärmittel für Kanalwässer zu finden, nicht entsprochen. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **29**. 260—84. Ref. Erwithe.) Prosk.

Charles E. Cassal, *Analysen von Wasser aus einer Austernfischerei.* Dem Vf. war die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob verschiedene Seewasserproben aus Austernfischereien, die einer Infektion durch städtische Abwässer verdächtig waren, thatsächlich auf Grund einer chemischen Unters. als infiziert zu bezeichnen wären. Vf. bejaht diese Frage auf Grund folgender Analysen:

	1.	2.	3.	4.
Trockenrückstand	3202,0	3330,8	3254,0	2106,4
Chlor	1625,0	1737,5	1675,0	1025,0
Als NaCl	2678,0	2863,0	2760,0	1689,0
NH_3.	0,148	0,040	0,130	0,568
Organ. NH_3	0,136	0,218	0,180	0,286
O verbraucht durch $KMnO_4$	1,677	1,572	2,227	1,513

	5.	6.	7.
Trockenrückstand	3636,8	3642,0	3040,0
Chlor	1875,0	1887,5	1562,5
Als NaCl	3090,0	3110,0	2575,0
NH_3.	0,034	0,090	0,460
Organ. NH_3	0,214	0,108	0,140
O verbraucht durch $KMnO_4$	2,263	1,290	1,578

Diese Zahlen beziehen sich für Trockenrückstand und Chlor auf 100 000 Teile, für NH_3 und Oxydation auf 1 000 000 Teile Wasser.

Zum Vergleich führt Vf. zwei NH_3-Bestimmungen in reinem Seewasser — von Archbutt ausgeführt — an. Dieselben ergaben in einer Million Teile W.:

Freies NH_3 0,015; 0,005.
Albuminoid-NH_3 0,03; 0,03.

Die bakteriologische Unters. der Austernwässer wurde von Dr. CARTWRIGHT WOOD ausgeführt. Sie gewährt zur Beurteilung der gestellten Frage nur wenig Anhaltspunkte. Vf. führt im Anschluſs hieran in längerer Darlegung aus, daſs die bakteriologische Unters. der Wässer überhaupt ohne chemische Analyse wertlos sei. (Analyst **1897**. 147—53. Juni. [3/2.].) MEYER.

R. Bodmer und **C. G. Moor**, *Über Kupfer in Erbsen.* Ein Kupfergehalt in Büchsenerbsen, welche des besseren Aussehens halber mit etwas $CuSO_4$ gefärbt werden, hat in den letzten Jahren in verschiedenen Fällen, die gerichtlicher Entscheidung vorlagen, in England eine Rolle gespielt. Vff. veröffentlichen eine Reihe von Analysen, die sich auf den Kupfergehalt von Erbsen u. anderen Gemüsen beziehen. Vff. stimmen mit TSCHIRCH („Das Kupfer") darin überein, daſs man für die Analyse die Erbsen vollständig veraschen müsse, um dann den gesamten Cu-Gehalt mit Salpetersäure extrahieren zu können. Als beste, d. h. exakteste analytische Methode erscheint ihnen die Elektrolyse, wenngleich auch die kolorimetrische Methode mit Ammoniak gute Resultate giebt, falls der Cu-Gehalt nicht allzu gering ist; in diesem Falle ist von den kolorimetrischen Verff. die Ferrocyanidmethode vorzuziehen. Der Gehalt der untersuchten Büchsenerbsen an Kupfer variiert von 0,3—1,7 (Grains per lb.) Auſserdem wurde der Cu-Gehalt bestimmt in Bohnen, Spinat, gemischtem Gemüse. TSCHIRCH hat vorgeschlagen, als erlaubten Maximalgehalt 1 Tl. Kupfer in 10000 Tln. Gemüse zuzulassen (d. h. in englischem Gewicht 0,7 Grains per lb.). Nun ist aber die Hälfte vollkommen genügend, um ein gutes Aussehen zu erzielen, so daſs die von den Vff. gefundenen Zahlen das Maſs des Notwendigen weit übersteigen. Vff. wünschen gesetzliche Regelung des Kupferzusatzes zu Nahrungsmitteln in England. (Analyst **1897**. 141—47. Juni. [3/3.*].) MEYER.

Pharmazeutische Chemie.

J. Gaudin, *Die Anwesenheit von Mennige in Bleiglätte.* Bei der Darst. von Bleiessig hat Vf. die Ggw. von Minium in der Bleiglätte durch beobachtet, daſs sich letztere nicht völlig löste, und die M. eine rote Farbe behielt. Wurde das fragliche Bleioxyd mit verd. Salpeters. behandelt, so hinterlieſs es PbO_2. Zur Bestimmung des Gehaltes an Mennige soll man, nach Vf., 1 g der betreffenden Bleiglätte mit verd. Salpeters. behandeln, das zurückbleibende PbO_2 auf ein doppeltes, tarriertes Filter bringen und nach dem Trocknen bei 100° wiegen. Das erhaltene Gewicht des PbO_2, multipliziert mit 2,87, giebt dann die in der obigen Gewichtsmenge enthaltene Mennige an. (Arch. med. d'Angers; J. Pharm. Chim. [6.] **6**. **28**. 1/7.) PROSKAUER.

Oldham Braithwaite, *Über eine Verfälschung des Tolubalsams.* Das vorliegende Prod. lieferte 1,15% Zimmts., während nach der gleichen Methode (mittels Auskochens durch W.) aus reinem Tolubalsam 4,2% Zimmts. gewonnen wurden. Destilliert man das verdächtige Präparat mit Wasserdämpfen, so ist der Geruch des Destillates nicht sehr verschieden von demjenigen, welchen reiner Tolubalsam liefert, aber man erhält doch mehr flüchtiges Öl und weniger Zimmts., als bei letzterem. Beim Behandeln des verfälschten Prod. mit CS_2 löst sich 61,4% einer braunen, durchsichtigen und viskösen Masse, während reiner Balsam einen weiſsen, krystall. Rückstand gab, der ganz aus Zimmts. bestand. — Vf. hat die Verss. mit Coniferenharzen, Storax und einer Probe Liquidambar styraciflua wiederholt, ohne die Natur der Verfälschung ergründen zu können. Es ist augenscheinlich, daſs das untersuchte Harz keine Ähnlichkeit mit dem reinen oder teilweise erschöpften von Myroxylon toluifera besitzt; immerhin ist es aber noch möglich, daſs noch nicht erforschte Veränderungen des reinen

Harzes eine Beschaffenheit herbeiführen können, wie die vom Vf. beschriebene es ist. (Pharm. J. Transact. [4.] **7**. 307; J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 26. 1/7. Ref. E. GÉRARD.) PROSKAUER.

E. Claassen, *Reinigung des Cumarins*. Behufs Reinigung soll das Cumarin in einer Kupfer- oder Glasretorte (aus böhmischem Glase) mit PAe. 15 Minuten lang unter Benutzung eines Kühlers gekocht werden. Die sd. Fl. wird schnell in ein Gefäfs übergeführt und erkalten gelassen. Die ausgefallenen Krystalle unterwirft man von neuem vorstehender Operation, bis das Präparat rein ist. Das im PAe. zurückgebliebene Cumarin läfst sich durch Ausschütteln mit 5%iger Natronlsg. u. Ausfällen mit Salzs. wiedergewinnen. (Pharm. Review **15**. 28; J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 26. 1/7. Ref. E. GÉRARD.) PROSKAUER.

Trillat, *Darstellung von Jodoformin u. Jodäthylformin*. *Jodoformin*, $C_6H_{12}N_4J_4$. Darst.: Ammoniak und Formaldehyd werden in molekularen Verhältnissen gemischt; zu der so entstandenen Lsg. von Hexamethylentetramin giebt man eine alkoh. Jodlsg. oder wss. Jodjodkaliumlsg. Der entstandene gelblichbraune Nd. wird ausgewaschen u. getrocknet. Dieses Jodoformin ist identisch mit dem Jodoformin BARDET, aber durchaus verschieden von dem Jodoformin von EICHENGRÜN (Patentbl. **17**. 562 u. 810; C. **96**. II. 720 u. **97**. I. 142), welches aus Jodoform u. Hexamethylentetramin dargestellt wird. Das Jodoformin vom Vf. bildet ein krystallinisches Pulver mit rötlichem Reflex, unl. in k. W., k. A., Ä., Chlf., Bzl., ll. in Aceton. Es wird mit sd. W. in J u. Formaldehyd zers. u. entwickelt bei 100° Joddämpfe. Schwache Alkalien zerlegen es bei 40° in seine beiden Bestandteile. — *Jodäthylformin*, $C_6H_{12}N_4(C_2H_5J)_2$, entsteht durch Einw. von C_2H_5J auf verd. alkoh. Hexamethylentetraminlsg., lange, farblose Nadeln, sll. in W., wl. in A., unl. in Ä. und Chlf. Mit Soda entwickelt es Formaldehyd unter B. von NaJ u. etwas Ammoniumcarbonat. (Pharm. Centr.-H. **38**. 457. 15/7.) V. SODEN.

W. Tucholka, *Über die Bisabol-Myrrha*. Aufser der offizinellen Herabol-Myrrha kommt in den Somaliländern noch eine seltenere Sorte, die Bisabol-Myrrha, vor, welche untersucht wurde. Dieselbe giebt zum Unterschied von der offizinellen Myrrha in äth. Lsg. keine Rotfärbung mit Bromdampf. 6 Tropfen eines PAe.-Auszuges (1 : 15) derselben, mit 3 ccm Eg. gemischt und mit 3 ccm konz. H_2SO_4 geschichtet, zeigen an der Berührungsstelle eine rosarote Zone, welche Farbe sich der Eisessigschicht bald mitteilt. Unter gleichen Bedingungen zeigt die offizinelle Myrrha eine grüne Zone und ganz schwache Rosafärbung der Eg.-Schicht. — Zus. der Bisabol-Myrrha: Wasserlösliches Gummi 22,1%, Gummi in NaOH l. 29,85%, Rohharz 21,5%, Bitterstoff 1,5%, äth. Öl 7,8%, H_2O 3,17%, Pflanzenreste u. anorgan. Verunreinigungen 13,4%. Durch Extraktion der Droge mit 96% A. gehen Harz, äth. Öl u. Bitterstoff in Lsg. Aus dieser Lsg. nimmt PAe. das äth. Öl auf, welches durch Wasserdampfdestillation gereinigt wird. — Äth. Öl, hellgelb, Kp. 220—270°, D^{24}. 0,8836, optische Drehung bei 24° = —14° 20′ (100 mm-Rohr), Brechungsexponent 1,4874 bei 22°. Giebt mit Eg. und H_2SO_4 die erwähnte Rosafärbung. Durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des getrockneten Öles entstehen Krystalle der *Verbindung* $2(C_{10}H_{16}\cdot 2HCl)$, F. 79,3° (aus A. und Ä.), welche, mit entwässertem Natriumacetat und Eg. erhitzt, den KW-stoff *Bisabolen*, $(C_{10}H_{16})_x$ (?), Kp. 259—260°, D^{17}. 0,8914, $[\alpha]_D$ 1,4608 bei 17°, liefern. Die Hauptmenge des Öles hat die Zus. $C_{56}H_{96}O$, Kp. 230—231°, D^{28}. 0,9291. Ferner sind ca. 10% esterartige Verbb. vorhanden. — Ein zum Vergleich untersuchtes Herabol-Myrrhaöl (von SCHIMMEL & Co.) hatte Kp. 260—280°, $D^{16,5}$. 1,0, optische Drehung bei 21,5° = —38° 30′ (50 mm-Rohr), Brechungsexponent 1,5166 bei 15,5° u. gab keine feste HCl-Verb. — Unters. des Bisabolharzes. Das mit A. extrahierte Harz (vgl. oben) wurde durch Fällen mit W. vom Bitterstoff

befreit und gereinigt. Das Reinharz enthält freie SS., welche durch Schütteln der alkoh.-äth. Harzlsg. mit verd. NaOH-Lauge ($^1/_{1000}$) entfernt werden. Der neutrale Harzrückstand wird mit 10%ig. Kalilauge zum Teil verseift, wobei zwei Harzss. entstehen. Die eine *Säure* hatte die Zus. $C_9H_{18}O_2$. Der durch 10%ige Kalilauge unangegriffene Harzkuchen wird durch sd. W. in einen l. und unl. Teil zerlegt. Der l. *Anteil* hat die Zus. $C_{20}H_{32}O_4$ u. giebt ein Oxim, der unl. Anteil ist ein *Bisabolresen*, $C_{29}H_{47}O_6$, welches sich nicht acetylieren läſst. (Arch. der Pharm. **235**. 289—301. 19/6. [13/5.] Zürich. Pharm. Abtlg. des Polytechn.) v. Soden.

K. Gorter, *Über die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria.* v. Schröder hat über zwei von ihm in der Wurzel von Baptisia tinctoria (= Sophora tinctoria) aufgefundene Glykoside, Baptisin u. Baptin, und über ein Alkaloid, Baptitoxin, nur ganz dürftige Angaben gemacht, was Vf. zu einer erneuten Unters. veranlaſst hat. Das Baptitoxin ist nach Plugge (Arch. der Pharm. **233**. 294; C. **95**. II. 367) identisch mit Cytisin. Ob die vom Vf. isolierten Glykoside gleichen Namens mit denen v. Schröder's identisch sind, läſst sich Mangels jeder näheren Angaben über die oben genannten Glykoside nicht bestimmt sagen. — Durch h. Extraktion der trockenen gepulverten Wurzel mit 60%ig. A. und Abdestillieren des A. erhält man einen braunen Sirup, aus dem nach Zusatz von überschüssiger Soda durch Schütteln mit Chlf. das *Baptisin* auskrystallisiert (Ausbeute 6%). Die alkal. Mutterlauge hiervon enthält in geringer Menge ein zweites Glykosid, das *Baptin*, F. 188—189° (aus verd. A.), welches Fehling'sche Lsg. nicht reduziert, u. dessen Unters. noch aussteht. Zu seiner Gewinnung wird die alkal. Mutterlauge durch Ausschütteln mit Chlf. gereinigt, dann mit HCl neutralisiert und mit Tannin gefällt. Der harzige, mit W. gewaschene, braune Nd. wird mit Zinkoxyd gemischt und mit W. extrahiert, wobei das Glykosid sich wieder löst. Die braune Lsg. wird behufs weiterer Reinigung mit Bleizucker ausgefällt; aus dem dann mit H_2S entbleiten, fast farblosen Filtrat wird durch Bleiessig und NH_3 das Glykosid abgeschieden. Das erhaltene Präzipitat wird gewaschen, durch H_2S zers. und die daraus erhaltene Glykosidlsg. über H_2SO_4 im Vakuum verdunstet, wobei das Baptin sich ausscheidet. — Aus der mit A. erschöpften Wurzel isoliert man das *Baptitoxin* mit salzsäurehaltigem W.

Baptisin, $C_{14}H_9O_3(OH)(OC_6H_{11}O_4)_2$, krystallisiert aus verd. A. mit $9H_2O$ in weiſsen, geschmacklosen Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, wasserfrei sind und dann bei 240° schm. (v. Schröder beschreibt sein Baptisin als bitteres, in W. unl. Glykosid). Das Glykosid hat phenolartigen Charakter, reagiert neutral, ist wl. in W., verd. A., Chlf., Ä., Bzl., Lg., ll. in Eg., zl. in Natronlauge, unl. in NH_3. Mit H_2SO_4 und einer Spur HNO_3 entsteht eine grüne Farbe, welche rasch in Hellgelb, dann Rotbraun übergeht. H_2SO_4 u. Permanganat färben violett, H_2SO_4 u. Vanadins. prachtvoll violett, dann blau; H_2SO_4 und Jods. färben anfangs violett, nach 5 Min. bleigrau, dann an den Kanten blau, in der Mitte grün, schlieſslich gelb mit violetten Rändern. $[\alpha]_D$ = —61° 40′ (in Eg.-Lsg. bei 20° bestimmt). — Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid auf Baptisin entstehen schwer zu trennende Gemische von Körpern; die Bromierung des Baptisins giebt anscheinend ein Gemisch von Di- und Tribrombaptigenin. — Baptisin reduziert beim kurzen Kochen Fehling'sche Lsg. nicht und wird beim einstündigen Kochen mit 16%ig. H_2SO_4 in *Baptigenin*, welches sich abscheidet, und Rhamnose (Isodulcit) gespalten: $C_{26}H_{32}O_{14} + 4H_2O = C_{14}H_{12}O_6 + 2C_6H_{14}O_6$.

Baptigenin, $C_{14}H_9O_3(OH)_3$, kleine, weiſse Nädelchen aus viel verd. A., swl. in W., verd. A., Eg., l. in Aceton. Giebt mit H_2SO_4 u. etwas HNO_3, sowie mit H_2SO_4 und Jods. dieselben Farbrkk., wie Baptisin, dagegen mit Thymolschwefels. schwach orange (Baptisin rosenrot), mit α-Naphtolschwefels. an den Rändern grün (Baptisin violett), zeigt phenolartigen Charakter (l. in w. Natronlauge, unl. in NH_3). *Tri-*

acetylbaptigenin, $C_{14}H_9O_6(C_2H_3O)_3$, weiße Nädelchen aus A., F. 214—215°, ll. in Eg., geben mit Natronlauge eine neue Verb. vom F. 148°, silberglänzende Blättchen. *Monobenzoylbaptigenin*, $C_{14}H_{11}O_6(C_7H_5O)$ (1 g Baptigenin, 15 g 20°/₀ig. Natronlauge, 10 g Benzoylchlorid, Abkühlen!), kleine Nädelchen, F. ca. 148°. — *Tribenzoylbaptigenin*, $C_{14}H_9O_6(C_7H_5O)_3$, aus Baptigenin (1 g) und Benzoësäureanhydrid (10 g, vorsichtig erhitzen), kleine Nädelchen aus sd. Aceton, F. 208°. — Bei der Nitrierung des Baptigenins u. des Baptisins erhält man *Styphninsäure* (Oxypikrins.), $C_6H(OH)_2\cdot(NO_2)_3$, farnkrautähnliche Blättchen aus W., welche bei 168° unter Schäumen teilweise schm. — Styphinsaures Naphtalin, $C_6H_3N_3O_8\cdot C_{10}H_8$, F. 163,5°, krystallisiert, in Acetonlsg. dargestellt, mit 1 Mol. Aceton. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **235**. 301—20. 19/6.) v. Soden.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel der Krankenpflege.* — *Dextroform* ist eine von Claassen dargestellte Verb. von Dextrin mit Formaldehyd, welche als Antiseptikum, gegen Gonorrhoe besonders, verwendet werden soll. Das Präparat bildet ein zartes, weißes, fast geschmack- u. geruchloses Pulver, ll. in W. und Glycerin, unl. in absol. A., Ä., Chlf., zers. sich beim Erhitzen auf 200°. Die wss. Lsg. reagiert neutral und wird weder durch J blau gefärbt noch durch Barytlsg. getrübt (lösl. Stärke). Reduziert ammoniakal. Ag- und alkal. Cu-Lsg. — *Asparol*, von J. E. Stroschein (Berlin) dargestellt, dunkelbraunes, aus Spargeln gewonnenes Fluidextrakt (gegen Diabetes u. Nierenkrankheiten). Zus.: A. 10°/₀, W. 53°/₀, Eiweiß (incl. Asparagin) 9,71°/₀, N-freie Substanz 39,9°/₀, Invertzucker 0,09°/₀, Mineralbestandteile 7,30°/₀, Phosphors. 0,69°/₀, Fe 0,14°/₀. (Pharm. Ztg. **42**. 422. 19/6. Berlin. Chem. bakteriol. Lab.) v. Soden.

Neue Arzneimittel. *Benzojodhydrin*, Ersatzmittel für KJ, aus Benzoyljodid und Epichlorhydrin bei 70° dargestellt, bildet ein fettig sich anfühlendes krystallinisches Präparat, l. in Ä., A., Chlf. — *Benzylmorphin* (Merck), $C_{17}H_{18}NO_2\cdot O\cdot C_2H_5C_6$, entsteht durch Einw. von Benzylchlorid auf Morphin in A. bei Ggw. von Alkali (patentiert). Große Prismen, ll. in A., Ä., Bzl. etc. Ersatzmittel für Codeïn. — *Hydrargyrum silico-fluoratum*, Wundantiseptikum, kommt im Handel von verschiedener Zus. und Beschaffenheit vor. Lemaire empfiehlt das Fluorür der Formel $Hg_2SiF_6 + 2H_2O$. — *Kolanin* „Knebel“, glykosidartiger Körper aus den Kolanüssen. (Pharm. Ztg. **42**. 448—49. 30/6.) v. Soden.

Agrikulturchemie.

E. Chuard, *Über die Zersetzungsprodukte des Calciumcarbids und die Anwendung desselben als Mittel gegen die Reblaus.* Rohes Acetylen enthält stets NH_3 in geringer Menge. Die Rückstände von der Zers. des Calciumcarbids entwickeln im feuchten Zustande ebenfalls NH_3. Für 100 Tle. Calciumcarbid findet man in dem entwickelten Acetylen 0,039—0,061 und in den Rückständen 0,210—0,348 Tle. NH_3. Die Fabrikationsrückstände des Acetylens können also als Düngemittel Verwendung finden. — Vf. hat Calciumcarbid als Mittel gegen die Reblaus angewandt und ermutigende Resultate erhalten, welche nun auch im Großen fortgeführt werden sollen. Es wurde besonders ein stark phosphorhaltiges Calciumcarbid verwendet. Das durch W. entwickelte Gas enthält dann reichlich Phosphorwasserstoff. Nimmt man nicht zu stark phosphorhaltiges Calciumcarbid, so ist das Prod. ohne Gefahr zu behandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1247—48. [31/4.*].) Hesse.

G. Ampola und **E. Garino**, *Über Denitrifikation. Torf.* Die erheblichen Verluste an N in den Düngemitteln, die von Denitrifikation herrühren, werden, wie Verss. an der agrikulturchem. Versuchsstation Halle und von Grandeau bewiesen

haben, durch Torfzusatz ganz wesentlich herabgesetzt. Die Fähigkeit des Torfes beruht auf seiner s. Rk., gegen die die denitrifizierenden Mikroorganismen sehr empfindlich sind. Die Verss., welche die Vff. ausführten, liefsen sie zu dem Schlufs gelangen, dafs der Zusatz von Torf zum Dünger ohne Zweifel den Prozefs der Denitrifikation aufhebt, solange der Aciditätsgrad, den der Dünger durch ihn annimmt, vorhanden bleibt. Sollte aber diese Acidität sich vermindern oder gar ganz aufhören, was aus vielfachen Gründen im gedüngten Boden geschehen kann, so findet der Denitrifikationsorganismus zu günstige Gelegenheit, seine biologische Wirksamkeit zu äufsern, als dafs man sagen kann, der gefürchtete Verlust an N sei beseitigt. Der von Vff. isolierte *Bacillus denitrificans agilis* scheint im Torf selbst vorzukommen und zeigte sich gegen kleine Mengen SS. sehr empfindlich, blieb hingegen lebensfähig in dem einen erheblichen Aciditätsgrad besitzenden Torf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 309—10. Chem. Lab. Univ. Rom.) PROSKAUER.

Alex. Hébert und **G. Truffaut**, *Chemische Untersuchung über die Kultur der Cattleya.* Exotische Orchideen gehen vielfach nach einer kurzen Zeit reichlicher Entw. nach mehreren Jahren ein. Vff. haben zur Ermittelung der Ursache dieser Erscheinung eine chemische Unters. in ähnlicher Weise wie früher mit den Cyklamen (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1212; C. **96**. II. 197) angestellt, welche sich besonders auf Cattleya labiata autumnalis erstreckte. Diese Pflanze wird nach 6 oder 7 Jahren schwächer, was man schon an dem Erscheinen von Pseudoknospen erkennen kann. Die Cattleya wurde am Anfang u. am Ende der Degenerierungsperiode chemisch untersucht, um zu konstatieren, ob die Zus. sich geändert hatte, u. um gleichzeitig dadurch die Natur des der Pflanze zu reichenden Düngers zu ermitteln. Die Analysen, welche mit einer im Jahre 1891 importierten Cattleya und mit derselben, degenerierten Pflanze im Jahre 1897 angestellt wurden, ergaben, dafs die degenerierte Cattleya weniger Trockensubstanz, weniger organische u. stickstoffhaltige Substanzen und weniger Asche enthielt. Bei der Asche erstreckte sich die Verminderung auf Kali, Kalk, Magnesia und Phosphors., d. h. auf die wesentlichsten, befruchtenden Elemente. Da die Cattleya in einem fast unfruchtbaren Boden kultiviert wird, so mufs die Degenerierung dem Ausbringen der Blüten zugeschrieben werden. Zur Bestätigung wurden die Analysen von Blüten unternommen, und es wurde festgestellt, dafs dieselben eine reichliche Menge Stickstoff enthalten, u. dafs die Aschen derselben sehr reich an Kalk, Kali, Magnesia u. Phosphors. sind. Die Verminderung des Gehaltes der Cattleya an diesen Elementen ist also sehr leicht erklärlich. Aus der Unters. ergiebt sich das praktische Resultat, dafs die Cattleya ein Gemenge von geeignetem Dünger erhalten mufs, welcher hauptsächlich Stickstoff, Phosphors., Kali, Kalk und Magnesia enthalten mufs. In diesem Sinne sind verschiedene Verss. angestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1311—13. [8/6.*].) HESSE.

Soxhlet, *Erzeugung fettreicher Milch.* Gegenüber der Fütterung mit Heu allein giebt diejenige mit Heu und leicht verdaulichen Kohlehydraten eine fettärmere Milch. Dies steht in Übereinstimmung mit den Unterss. von KÜHN u. STOHMANN, ebenso wie das Ergebnis, dafs die Beifütterung auch grofser Mengen von Proteïn zu Heu wohl eine Steigerung der Milchproduktion, wenigstens in dem Sinne bewirkt, dafs der Verminderung der Milchabsonderung bei fortschreitender Laktationsperiode entgegengewirkt wird, aber eine einseitige Erhöhung des Milchfettgehaltes nicht stattfindet. Durch Beigabe von Fett zu Heu kann der Fettgehalt der Milch wesentlich erhöht werden, vorausgesetzt, dafs das Fett in aufnahmefähiger u. verdaulicher Form verabreicht wird. Sesam- oder Leinöl oder Talgstearin (sogen. Talgprefslinge) in Emulsionsform lieferten Milch bis 5,8% Fettgehalt.

Bei Verfütterung eines fettreichen Futters findet die Vermehrung des Fettgehaltes der Milch nicht dadurch statt, dafs Fett aus dem Futter in die Milch übergeht.

Allerdings sinkt der Gehalt des Milchfettes an flüchtigen Fettss. unter Umständen fast auf die Hälfte. Ölreiches Futter giebt nicht, wie zu erwarten, ein Milchfett mit niedrigem, sondern mit ungewöhnlich hohem F. Das Nahrungsfett geht nicht in die Milch über, sondern schiebt Körperfett, also Rindstalg, in die Milch u. vermehrt so indirekt die Menge des Milchfettes. Die Ergebnisse der Unterss. liefern u. a. von neuem den Beweis für die Richtigkeit der Anschauung, daſs die Bestandteile der Milch durch Zerfall organisierter Gewebe entstehen. (Wochenbl. landw. Ver. Bayern **1896**. 717; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**. 476—77.) PROSKAUER.

B. Böggild und **V. Stein**, *Untersuchungen über die Ursachen der abnormen Zusammensetzung der Butter.* In einem Vers., der die Monate März und April umfaſst, wurden neun frischmelkende Kühe in drei Gruppen zu je drei Tieren und ebenso neun altmelkende Kühe in der Weise gefüttert, daſs fortdauernd das Futter der einen Gruppe der frischmelkenden, sowie der anderen Gruppe der altmelkenden Kühe konstant gehalten wurde; für die übrigen Gruppen schritt man durch eine Übergangsperiode von vier Tagen zu der eigentlichen Versuchsperiode. Die Fütterungsweise war folgende: Altmelkend: I. — 1,5 kg Baumwollsamenkuchen, 10 kg Kartoffeln, 4 kg Ackerheu. — II. (Normalgruppe) — 1,5 kg „Gemisch" (3 T. „Mengsaat" + 1 T. Weizenkleie + 1 T. Palmkuchen + 1 T. Sonnenblumenkuchen), 20 kg Runkelrüben und 4 kg Ackerheu. — III. — 0,5 kg Rapskuchen, 0,5 kg Weizenkleie, 0,5 kg Hafer, 15 kg Runkelrüben und 4 kg Ackerheu. — Frischmelkend: I. — 1,5 kg Baumwollsamenkuchen, 2 kg „Mengsaat" ($^1/_3$ T. Hafer + $^1/_2$ Gerste + $^1/_6$ Hülsenfrüchte) — 15 kg Kartoffeln u. 4 kg Ackerheu. — II. (Normalgruppe) — 3,5 kg „Gemisch", 20 kg Runkelrüben und 4 kg Ackerheu. — III. 1 kg Rapskuchen, 1,5 kg Weizenkleie, 1 kg Hafer, 20 kg Runkelrüben und 4 kg Ackerheu. — Stroh wurde überall nach Belieben gegeben. Es wurden festgestellt: die Milchmenge, der prozentische Milchfettgehalt und die flüchtigen Fettss., und zwar für jede Kuh zweimal mit wöchentlicher Zwischenpause. Es zeigte sich, daſs trotz der erheblichen Schwankungen in dem Gehalt an flüchtigen Fettss., eine regelmäſsige Veränderung dieser Zahlen unter Einw. der verschiedenen Fütterungsweisen der Gruppen sich nicht nachweisen lieſs. Kartoffelfütterung brachte auſser Butterungsschwierigkeiten auch eine Steigerung des D. der Milch hervor.

Ein weiterer, von Anfang September bis Ende Oktober reichender Vers. sollte in erster Linie feststellen, inwiefern der niedrige Gehalt an flüchtigen Fettss. des Butterfettes, welcher vorwiegend in den Herbstmonaten zu beobachten ist, durch die herbstliche rauhe Witterung oder durch den geringeren Nahrungswert des Weidefutters im Herbst bedingt ist. Mit Übergehung der Art der Versuchsanstellung sei hier nur mitgeteilt, daſs bei den weidenden Kühen die Zugabe von Kraftfutter weder die Milchmenge, noch den prozentischen Fettgehalt der Milch in die Höhe zu bringen vermochte. Auch der Gehalt an flüchtigen Fettss. wurde dadurch nicht erhöht. Dagegen wurde dies erreicht durch die Stallwärme und die Stallpflege.

Vff. empfehlen deshalb zur Vermeidung der abnormen Zus. des Butterfettes ein rechtzeitiges Einstellen der Laktation und das Einziehen der Kühe bei rauher und nasser Herbstwitterung. (Tidskrift for Landökonomie. **1897**. 163—83; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 311—16. Mai. [Referent JOHN SEBELIEN].) HAEFCKE.

F. Friis, Lunde, Holm, Petersen u. m., *Untersuchungen über den Einfluſs des Futters auf die Beschaffenheit der Butter.* Man suchte diese Frage von Seiten des dänischen Staatslaboratoriums auf statistischem Wege vergebens zu lösen. Infolge dessen unternahmen Vff. die Anstellung vergleichender Fütterungsverss. nach dem Gruppensystem in den vier Wintern 1892—1896. Jede der mit einander zu vergleichenden Gruppen bestand aus zwanzig frischmelkenden und normalen Kühen. Nur in einer Versuchsreihe wurde die Gröſse der Gruppen auf je vierzehn Tiere be-

schränkt. Die von jeder Gruppe gelieferte Milch wurde für sich zentrifugiert, der Rahm gesäuert und gebuttert, und die Butter so bearbeitet, dafs aus jeder einzelnen Portion ein möglichst hochfeines Prod. erhalten wurde. Die fertige Butter wurde zweimal geprüft, stets mit je vierzehntägigem Zwischenraum. Die zur Unters. herangezogenen Futtermittel waren: a. Getreide-Ölkuchen (Rapskuchen und Sonnenblumenkuchen) — Rapssamen. — b. Futterrüben — Turnips. — c. Getreide-Melassefutter. — Betreffs der Resultate der umfassenden Verss. sei auf das Original (bzw. Referat) verwiesen. Die chemische Unters. des Butterfettes erstreckte sich auf Bestimmung von: a. ccm freier $^1/_{10}$-N.-Säure in 100 g Fett; b. Jodzahl nach Hübl; c. Verseifungszahl nach Köttsdorfer; d. flüchtige SS. nach Wollny; e. Refraktion (Zeiss' Butterrefraktometer). — (37. Beretning fre den kgl. Veterin.-ag. Landbohöjskoles Laborat. for landökonomiske Forsög **1897**. 112 mit Tabellenwerk S. 1—86. Kjöbenhavn; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 316—26. Mai. [Referent John Sebelien].)

Haefcke.

Analytische Chemie.

S. Langowoj, *Über Bestimmung des schädlichen Schwefels in Steinkohlen.* Statt, wie Fischer, Asbest, bringt Vf. eine eng zusammengerollte Platinspirale in das Verbrennungsrohr, wodurch das Auswaschen des letzteren sehr erleichtert wird. Die gebildete H_2SO_4 wird titrimetrisch bestimmt. Der Absorptionsapp. wird mit titrierter (Methylorange) Lauge beschickt, nach beendeter Verbrennung der Inhalt desselben u. die Waschwässer zusammengespült, mit titrierter Na-Superoxydlsg. (Methylorange) versetzt, zum Sieden erhitzt u. mit S. zurücktitriert. Für eine Kohle ergab die Gewichtsanalyse 3,65% S und die angeführte volumetrische: 3,61%; 3,79%; 3,67%. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 289—90. [3/4.*] Sitzungsprotokoll. Petersburg.)

Pinkus.

G. Lunge und **C. Millberg**, *Über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien.* (Fortsetzung von Seite 389.) II. *Kieselsäurehydrate.* Für die Löslichkeitsversuche mit Kieselsäurehydrat wurde reinstes Material durch Zersetzung von SiF_4 mit W. dargestellt u. bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. An der Luft trocknete es zu dem *Hydrat* $3SiO_2 \cdot 2H_2O$, in Übereinstimmung mit Doveri und entgegen der Angabe Rammelsberg's, nach welcher das lufttrockene Präparat keine konstante Zus. hat. Über konz. H_2SO_4 trocknete es zu derselben Verb. In 1%ig. Na_2CO_3-Lsg. l. sie sich auf dem Wasserbad, beim Kochen in wenigen Minuten. Durch Trocknen bei 100° resultierte das *Hydrat* $2SiO_2 \cdot H_2O$, ebenso ll. in 1% Na_2CO_3-Lsg., wie das vorhergehende. Etwas langsamer l. sich das bei 200° erhaltene *Hydrat* $5SiO_2 \cdot H_2O$ u. bei 300° verbleibende $9SiO_2 \cdot H_2O$. Bei schwacher Rotglut entwich alles W., das rückständige SiO_2 l. sich in 1—5%ig. Na_2CO_3-Lsg. erst bei 2stünd. Kochen völlig auf. Das auf dem Gebläse heftig geglühte SiO_2 wurde erst durch dreimaliges Kochen mit 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. vollständig gel. Reine amorphe SiO_2 ist demnach entgegen Michaelis, wie schon Fresenius u. Rose angeben, völlig l. in Sodalsg.

III. *Opal*, $5SiO_2 \cdot H_2O$ mit 0,53% Fe_2O_3 + Al_2O_3 wurde in gebeuteltem u. geschlämmtem Zustand mit kaustischen u. kohlensauren Alkalilsgg. behandelt. Durch 2stünd. Kochen mit 10%ig. kaustischem Alkali wurden beide Pulverarten völlig in Lsg. gebracht, bei Digerieren auf dem Wasserbad nur bis 93%. Durch 10%ig. Carbonatlsg. wurden vom geschlämmten Mineral bis 90%, vom gebeutelten bis 82% durch Kochen gel. Das Ungel. bestand aus einem während des Lösungsprozesses gebildeten, sehr sauren Silikat, wie schon Rammelsberg gefunden. Unreinere Opale

lassen sich auch durch kaustische Alkalilsg. nicht völlig auflösen, so daſs Trennung von Quarz und Opal hierdurch nicht möglich.

IV. *Gemische von quarziger und amorpher SiO_2.* Verss. mit gemischtem Quarz- u. Opalpulver bestätigten den Schluſssatz von III. Im gebeutelten, von Staub durch Schlämmen befreiten Pulver wurde durch 2 stünd. Kochen mit 10%ig. KOH-Lsg. eine ungefähre Trennung erreicht. Gemische von gebeuteltem, sowie geschlämmtem Bergkrystall mit bei 110° getrocknetem SiO_2-Hydrat der Einwirkung von kohlensaurem und kaustischem Alkali unterworfen, führten zu folgendem Resultat, wichtig für die Silikatanalyse: Bei der Aufschlieſsung von feinst gebeuteltem Material durch HCl und Trocknen des Rückstandes bei 110° kann man die quarzige SiO_2 von der aus Silikaten abgeschiedenen, durch viertelstündige Behandlung mit 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbad trennen, mit einem 0,2% der Gesamt-SiO_2 nicht überschreitenden Fehler, welcher die Silikat-SiO_2 zu hoch, den Quarz zu niedrig erscheinen läſst. Für praktische Zwecke genügt dies; Behandlung mit Ätzlauge führt zu bedeutenden Fehlern u. ist zu verwerfen. Um das Durchlaufen durchs Filter zu verhindern, wird anfangs mit h. verd. Sodalsg., später mit Zusatz von A., gewaschen.

V. *Puzzolane und Trass.* Anschlieſsend an die Angaben von Michaelis über SiO_2 in Trass (Chem.-Ztg. **1895**. 2296; C. **96**. I. 392) wurde Trass von Hersfeld und Burgbrohl, sowie eine römische Puzzolane durch KNa-Carbonatschmelze einerseits u. durch HCl andererseits aufgeschlossen analysiert, überdies noch das durch 5%ig. Sodalsg. und 10—30%ig. KOH-Lsg. aus dem unaufgeschlossenen Mineral Herausgelöste (SiO_2 u. Al_2O_3) bestimmt. Übereinstimmend mit Michaelis ergaben diese Verss., daſs Trass ohne vorherige Aufschlieſsung durch HCl an Sodalsg. sehr wenig (0,82%), an KOH-Lsg. sehr viel SiO_2 (28%) abgiebt. Entgegen Michaelis fand sich, daſs mit der Dauer der Einw. jener Lösungsmittel die gel. Substanzmenge wächst, u. daſs nicht wenig Al_2O_3 im Verhältnis zu SiO_2 gel. wird, sondern $SiO_2 : Al_2O_3$ fast in konstantem Verhältnis 2,3 : 1. Durch Kochen mit 30%ig. KOH-Lsg. wurde Trass von Hersfeld fast völlig, von Burgbrohl zu $^2/_3$, Puzzolane zu $^3/_4$ aufgeschlossen. Dabei traten als ungel. die charakteristischen Flocken der sekundär bei der Lsg. entstandenen sauren Silikate auf. Analcim verhielt sich beim Kochen mit 30%ig. KOH-Lsg. durchaus dem durch HCl, bezw. KOH-Lsg. aufschlieſsbaren Teil des Hersfelder Trass gleich. Trasse und Puzzolane enthalten demnach keine freie amorphe (verbindungsfähige) SiO_2, sondern neben schwer aufschlieſsbaren, vermutlich inaktiven Silikaten und Quarz als aktiven Bestandteil zeolithartige Silikate, namentlich ein analcimähnliches Na-Al-Silikat, welches durch 30%ig. KOH-Lsg. schon bei Wasserbadtemperatur völlig aufgelöst wird. Die Prüfung derartiger Materialien auf Wert als hydraulische Zuschläge findet sehr zweckmäſsig wie hier ausgeführt statt. (Z. angew. Ch. **1897**. 425—31. 15/7.) Schmitz-Dumont.

Alexander Ramsay Cushman, *Neue und schnelle Methode zur qualitativen Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt.* Den Nd. der Schwefelammonfällung l. man in HCl oder bei Ggw. von Ni und Co in Königsw., verjagt das Chlor, macht mit Ammoniak stark alkalisch u. giebt Bromw. hinzu. Es fallen MnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3. Zum Filtrat setzt man Ätzkali im groſsen Überschuſs. Es fällt Nickel als $Ni(OH)_2$. Aus dem Filtrat fällt Kobalt als $Co(OH)_2$ beim Kochen, während Zink gel. bleibt und durch H_2S aus essigs. Lsg. gefällt wird. Den Nd. von MnO_2 u. den Sesquioxyden behandelt man mit Ätzkali und Bromlsg. Aluminium und Chrom gehen als Aluminat, resp. Chromat in Lsg., Eisen u. Mangan bleiben ungelöst u. werden durch die Rhodanidrk., resp. durch die Schmelze mit Soda u. Salpeter nachgewiesen. (Amer. Chem. J. **19**. 606—7. Juli.) Bodl.

M. M. Craandijk, *Tabelle zur raschen und sicheren Bestimmung der Trockensubstanz in Milch aus spezifischem Gewicht und Fett, auf Grund der Fleischmann'-*

schen Formeln. Vf. hat für die Werte D^{15}. 1,020—1,036, um 0,0005 fortschreitend, und für die Fettgehalte von 1,0—5,5% die Werte für die Trockensubstanz nach FLEISCHMANN in eine umfängliche Tabelle gebracht, zu deren bequemer Benutzung ein Winkellineal von Tabellengröſse dient. Auf dem Winkel ist noch eine kleine Hilfstabelle zum Interpolieren aufgeklebt. (Milch-Ztg. **26**. 440—4. 10/7. Zürich. Dr. GERBER's Molkerei.) HEFELMANN.

Bourceau, *Über ein neues Reagens auf Harneiweiſs.* Harn kann koagulierbare Eiweiſsarten oder Propeptone und Peptone enthalten. Beide Arten haben nicht dieselbe klinische Bedeutung. Es ist daher wichtig, ein Reagens zum Nachweis der koagulierbaren Albumine allein zu haben. Oxyphenylschweflige S., welche $^1/_8$ Sulfosalicyls. enthält, ist ein solches Reagens. In der Kälte bewirkt ein Tropfen pro Kubikzentimeter Harn einen weiſsen Nd. der koagulierbaren Albumine u. der Alkalialbumine. Propeptone, Peptone, Alkaloïde, Antipyrin, Salicylate, Urate u. Phosphate werden nicht gefällt. Das Reagens ist also das sicherste Mittel, um wahre Albuminurie zu diagnostizieren. (Comptes rend. Soc. Biol. **1897**. 317; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 671. 5/7. Referent ARTHUS.) HESSE.

K. Farnsteiner, *Zur Überführung des Kupferoxyduls in das Oxyd bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung.* BREMER hatte die Genauigkeit der Überführung des Cu_2O in CuO im Asbestfiltrierröhrchen für gröſsere Mengen Cu_2O in Zweifel gezogen. Vf. bringt 13 Verss., ausgeführt von vier verschiedenen Analytikern, in welchen Mengen von etwa 440—540 mg Cu_2O, erhalten bei Zuckerbestimmungen, im Asbestfiltrierröhrchen zur Wägung kamen, zu Cu reduziert, im Luftstrom wieder oxydiert und wiederum zu Cu reduziert wurden. Die nach jeder Operation ausge-

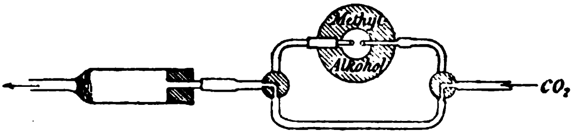


Fig. 45.

führte Wägung ergab Übereinstimmung der gefundenen CuO-Mengen mit den aus Cu berechneten. Die Abweichungen der einzelnen Werte schwankten von den berechneten nach oben u. unten um rund 0,5 mg, also innerhalb der Wägefehler. Die Brauchbarkeit der Asbestfiltrierröhrchen bei Überführung des Cu_2O in CuO ist somit nicht geringer als die des Goochtiegels (vgl. HEFELMANN, Pharm. Centr.-H. **1895**. 637; C. **95**. II. 1091). Die Reduktion des CuO zu Cu wurde nach dem Vf. bewirkt durch Überleiten von Methylalkoholdampf haltender CO_2. Die durch H möglichen Fehler werden so vermieden; es muſs stärker als bei Reduktion mit H erhitzt werden. Ausgeführt wurde die Reduktion im App. Fig. 45, der aus Figur verständlich; nach Bedarf wird CO_2 mit oder ohne Methylalkohol zugeführt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. **4**. 169—71. Juli. Staatlich hygien. Institut. Hamburg.)
SCHMITZ-DUMONT.

N. Menschutkin, *Die quantitative Bestimmung der Amine in deren Salzen* beruht auf der vom Vf. schon 1883 angegebenen Methode zur Titrierung der 1. Anilinsalze in wss. Lsg. mit Baryt in Ggw. von Phenolphtaleïn, 2. der Ammonsalze und 3. der Triäthylaminsalze in *alkoholischer Lösung* mit alkoh. KOH und Phenolphtaleïn. Letztere Methode suchte Vf. auf alle organischen Amine auszudehnen; Verss., die 1895 mit alkoh. $^1/_{10}$-N.-KOH und NaOH-Lsgg. in Einwirkung auf $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, $(CH_3)_2 \cdot NH \cdot HCl$, $(CH_3)_3N \cdot HCl$, $(C_2H_5)NH_2 \cdot HCl$, $(C_2H_5)_2 \cdot NH \cdot HCl$,

$(C_2H_5)_2 \cdot N \cdot HCl$, N.-$(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot KBr$, Piperidinchlorhydrat und -Bromhydrat mit nicht ganz befriedigendem Resultate angestellt worden waren, wurden von B. N. MENSCHUTKIN und B. P. DYBOWSKI mit reinem Material aufgenommen und die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Methode aufser Zweifel gestellt. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 240—42. Petersburg. Univ.-Lab.) PINKUS.

A. Forster u. **R. Riechelmann**, *Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee.* (Entgegnung.) JUCKENACK u. HILGER (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. **4**. 145; C. **97**. II. 233) hatten behauptet, dafs das Verf. der Vff. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 131; C. **97**. I. 1259) unrichtige Werte geben müfste, weil durch Anwendung von NaOH-Lsg. Schwankungen im Caffeïngehalte herbeigeführt werden würden. Vff. haben nun vier Caffeïnbestimmungen in ein und demselben Kaffeeextrakt mit und ohne Verwendung von Alkali ausgeführt und stets gleiche Werte erlangt. Der Zusatz von NaOH-Lsg. beim Verf. der Vff. ist nicht unbedingt nötig, empfiehlt sich aber zur besseren Trennung der wss. Lsg. vom Chlf. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 235—36. 8/7. [23/6.] Plauen i. V. Dr. FORSTER's öff. chem. Lab.) HEFELMANN.

Rob. Henriques, *Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung.* A. Verseifungszahlbestimmung. Definition: Man versteht unter Verseifungszahl die zur vollständigen Verseifung eines Fettes notwendige Menge Alkali, in Zehntelprozenten KOH ausgedrückt. — Man gebe die Werte nur bis auf die erste Dezimale an. Die Tropfengröfse der Bürettenspitze betrage 0,02 ccm; die Verseifungslauge kann alkoh. NaOH- oder KOH-Lsg. sein, ist aber CO_2-frei herzustellen. Die Verseifung selbst kann sowohl auf warmem wie auf kaltem Wege, nach Vf.'s Verf. (Z. angew. Ch. **1895**. 721; **1896**. 221. 423; C. **96**. I. 400; **96**. I. 1116) ausgeführt werden.

I. Warme Verseifung. 3—4 g Substanz werden in einem Kolben aus gutem Glas mit 25 ccm $^1/_2$ N.-alkoh. NaOH(KOH)- oder mit 25 ccm N.-alkoh. Alkali + 50 ccm A. übergossen u. $^1/_2$—1 Stde. am Rückflufskühler in lebhaftem Sd. erhalten. Alsdann wird der Alkaliüberschufs mit $^1/_2$ N.-HCl zurücktitriert. Der Titer kann in der Kälte bestimmt werden. — II. Kalte Verseifung. a. Für Öle und Fette: 3—4 g Substanz werden in einem Kolben in der Kälte in 25 ccm PAe. gel., mit 25 ccm N.-Alkali versetzt u. nach dem Umschwenken 12 Stdn. bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrt. Alsdann wird zurücktitriert wie oben. — b. Für Wachsarten: Statt in 25 ccm PAe. in der Kälte zu l., wird in ebensoviel Petroleumbenzin (Siedebeginn mindestens 100°) in der Wärme gel., sofort die Verseifungslauge zugefügt, nochmals zur vollständigen Lsg. einen Augenblick erwärmt und nun in der Kälte wie unter a. weiter verfahren. — In Befundangaben bezeichne man die nach I. erhaltenen Zahlen mit (w.), die nach II. mit (k.). — B. Säurezahlbestimmung. Als Säurezahl bezeichnet man die Menge KOH in Zehntelprozenten, die notwendig ist, um die in 1 g der Ausgangssubstanz freie S. zu neutralisieren. Die Berechnung auf Säuregrade BURSTYN, Prozente Öls. oder SO_3 möchte Vf. ganz vermieden wissen. Zur Titration der in A. oder PAe. gel. Substanz verwende man 5—10 g, um auch bei Verwendung von $^1/_2$ N.-Lauge scharfe Werte zu erlangen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. Nr. 10; Z. f. öffentl. Ch. **3**. 236—41. Berlin. Lab. Vf.'s.). HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Zur Analyse der Fette.* I. *Zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung.* Vf. kritisiert die Vorschläge HENRIQUES' (vgl. voriges Ref.) und geht auf seine frühere Arbeit mit MANN zurück (Pharm. Centr.-H. **36**. 231; C. **95**. I. 1084) hinsichtlich der Definition der Verseifungs- und Säurezahl, sowie der speziellen Art der Ausführung der Operationen bei der warmen Verseifung nach KÖTTSDORFER's Prinzip. Den „Säuregrad BURSTYN" möchte Vf. in allen den Fällen beibehalten wissen, wo die Fette im völlig unverdorbenen Zu-

stande freie Fettss. nicht als integrierende Konstituenten enthalten; bei solchen Fetten drückt der Säuregrad den Grad der Zers. des Fettes aus. Weiterhin hat sich aber die Praxis an den BURSTYN'schen Säuregrad seit Jahren gewöhnt. Durch Verwendung von 3—4 g Substanz wird bei der w. Verseifung keine gröfsere Genauigkeit erreicht; 25 ccm $^1/_2$N.-alkoh. Lauge reichen für 4 g Fett in keinem Falle aus, wie Vf. gegenüber HENRIQUES nachweist. — Vf. schlägt folgendes Verf. vor: 1. $^1/_2$N.-alkoh. KOH-Lsg. 100 g bestes, möglichst blankes KOH werden in einem grofsen Trichter mit über KOH zweimal destilliertem absol. A. abgespült und darauf im Stöpselcylinder mit 300 ccm auf gleiche Weise gereinigtem absol. A. so lange geschüttelt, bis nichts mehr in Lsg. geht. Das unl. K_2CO_3 setzt sich fest an das Gefäfs an, und die klare KOH-Lsg. kann abgegossen und mit W. u. A. auf 95% A.-Stärke verd. werden. — 2. $^1/_2$N.-HCl. Die Urtiterstellung geschieht nach HUGO u. ARTHUR BORNTRÄGER's Vorschlag mit selbst gereinigtem K-Ditartrat. Mit diesem wird der Titer einer CO_2-freien wss. $^1/_2$N.-KOH-Lsg. gestellt und mit letzterer die $^1/_2$N.-HCl verglichen. Zur Kontrolle dient ein Titervergleich der wss. $^1/_2$N.-KOH-Lsg. mit gewichtsanalytisch geprüfter $^1/_2$N.-H_2SO_4. — 3. Ausführung der Verseifung. Man wägt 1—2 g des klaren filtrierten Fettes in einen SCHOTT'schen Kolben (Marke 100) von 14 cm Höhe, 8 cm hohem und 3 cm lichtweitem Hals ein u. läfst 25 ccm $^1/_2$N.-alkoh. KOH aus SCHELLBACH'scher Bürette derart einfliefsen, dafs man die Lauge zunächst bis zum Teilstrich 25,0 abläfst, dann 2 Minuten wartet und darauf den geringen Nachlauf bis zum Teilstrich 25,0 abfliefsen läfst. Nun verschliefst man den Kolben mit einem durchbohrten Kork, in dessen Öffnung ein 75 cm und 13 mm lichtweites Kühlrohr von böhmischem Glase eingesteckt ist, und erhitzt 15 Minuten lang auf dem Sandbade oder dem sd. Wasserbade zum schwachen Sieden, wobei man zur völligen Lsg. u. Verseifung des Fettes mehrmals kräftig umschüttelt. Nach beendeter Verseifung versetzt man die h. Seifenlsg. mit Phenolphtaleïn und titriert mit $^1/_2$N.-HCl bis zum Umschlag in Reingelb. Zur Titerstellung der KOH-Lsg. wird in gleicher Weise ein blinder Vers. ohne Fett vorgenommen. (Z. f. öffentl. Ch. **8**. 241—44. 8/7. [24/6.] Dresden-A. Öff. chem. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Zur Untersuchung von Kakaobutter.* Auf die Entgegnung von F. FILSINGER (S. 395) repliziert Vf., dafs er bei seiner Kritik der FILSINGER'schen Regel nur reine Handelsware im unentsäuerten Zustand berücksichtigt habe, u. dafs er dabei beharre, dafs die Frage noch einer umfänglicheren Nachprüfung bedürftig sei. (Z. f. öffentl. Ch. **8**. 245. 8/7. [26/6.] Helfenberg.) HEFELMANN.

S. Aisinman, *Die Löslichkeit der Mineralöle in absolutem Alkohol* (Schlufs zu S. 397). In vorliegender Abhandlung teilt Vf. die Ergebnisse seiner Verss., die mit russischem Kunstöl, Rohöl rumänischer Provenienz, Bustinari-Rohöl, Ropicza-Ruska, Harklova- u. Krosno-Rohöl angestellt wurden, tabellarisch angeordnet, mit. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 176—80.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Ernest Barillot, *Über die industrielle Rektifikation organischer Produkte.* Vf. hat sich mit der Reinigung organischer Verbb. durch Rektifikation eingehend beschäftigt und beschreibt einen Destillationsapp. zur Rektifikation des rohen Methylalkohols. Der App., welcher im Original abgebildet ist, beruht darauf, dafs das Dampfgemisch einen von einem Bade mit konstanter Temperatur umgebenen Raum durchstreichen mufs, in welchem jedesmal die bei einer niedrigeren, als durch das Bad bewirkten Temperatur sd. Bestandteile kondensiert werden. Es werden bei dem Apparate eine Reihe solcher Bäder mit konstanter Temperatur angewandt. So wird

z. B. für ein bei 40° sd. Prod. ein Bad mit einer konstanten Temperatur von 38 bis 40° verwendet, für ein Prod., Kp. 56°, ein solches mit 54—56° etc. Die Wirkungsweise des neuen App. wird an der Hand der Zeichnung eingehend beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 635—38. 20/6.) HESSE.

Konrad Francke, *Zur Darstellung von Salpetersäure nach Dr. Valentiner's Verfahren.* Die Darst. der Salpeters. unter Vakuum ist seit zwei Jahren allgemein bekannt geworden u. vielfach im In- u. Auslande zur Einführung gelangt. Die Vorteile des VALENTINER'schen Verf.'s bestehen vor allem: 1. in der grofsen Zeitersparnis, da 2500—3000 kg Salpeter in regelmäfsiger Beschickung in 24 Stdn. in einem App. zers. werden können; 2. in der guten — der Theorie sehr nahe kommenden — Ausbeute und 3. in der direkten Darst. von Salpeters., die von niederen Stickstoffoxyden frei ist. Vf. teilt in seiner Abhandlung seine Erfahrungen mit, die er bei der Durchführung des Verf. im Grofsbetriebe gesammelt hat. (Chem.-Ztg. **21**. 488 bis 489. 23/6. 511—12. 26/6.) MEYER.

Leon Hulin, *Verfahren und Apparate zur technischen Elektrolyse von Chloralkalien.* Vf. hat bei der Elektrolyse von geschmolzenem NaCl mittels Kohlenanode und Bleikathode die Störungen des Prozesses durch aufsteigende Na-Kügelchen beseitigt durch Anwendung eines Gemisches von NaCl und $PbCl_2$ als Elektrolyt. Das im Elektrolyt aufsteigende Na setzt sich mit $PbCl_2$ um zu Pb und NaCl. Die technischen Vorrichtungen für dies verbesserte Verf. werden ausführlich beschrieben. Die neben Cl bei dem Prozefs resultierende *Legierung von Na und Pb* enthält bis 30% Na, ist spröde, grau mit dunkelblauem Schimmer, meist krystallin, D. 3—3,3; durch Behandeln mit W. wird sie auf NaOH verarbeitet, bei dunkler Rotglut oxydiert sie sich zu Na-Plumbat, welches mit W. PbO_2 in sehr feiner Verteilung abscheidet; in Akkumulatorenbleigitter eingegossen, dann in W. gestellt, läfst sie in dem Gitter Pb-Schwamm zurück, dem W. wird $NaHSO_3$ zugesetzt, welches unter Reduktion zu Hydrosulfit den durch Na entwickelten H absorbiert und so einen Zerfall des Pb-Schwammes verhindert. Die Legierung empfiehlt sich vielfach zur Verwendung statt Na. Legierungen mit Zn u. Sn werden analog dargestellt. Das Verf. ist in Betrieb in der Papierfabrik MATRUSSIÈRE fils et FORRST in Modane.

Elektrolyse von Salzlsgg. Um aus Lsg. von Alkalichlorid Cl u. Hydroxyd glatt zu gewinnen, benutzte Vf. Elektroden aus poröser Kohle, welche gleichzeitig gegenüberliegende Wände des Elektrolysiergefäfses bildeten; in dem Mafse, wie sich auf den Elektroden eine Schicht von wss. Hydroxyd-, bezw. Cl-Lsg. bildete, wurde diese mittels hydrostatischen Drucks durch die Elektroden geprefst und so jede Anhäufung von Hydroxyd im Stromkreise verhütet. Mit diesem patentierten Verf. wird aus NaCl-Lsg. direkt NaOH-Lsg. von 13% gewonnen. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 73 bis 79. Juli.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Ledebur, *Silberhaltiges Roheisen.* Von flüssigem Spiegeleisen abgeschöpfte „Wanzen" hatten die unten angegebene Zus. Hiernach war in denselben wesentlich mehr Mn und S, als im Muttereisen, welches von ersterem nur 9,65% enthielt. Auffällige Erscheinungen bei der chemischen Unters. liefsen eine Prüfung auf Silber rätlich erscheinen, und durch Ansieden des Schwefelwasserstoffnd. mit Blei und Abtreiben wurde in der That ein 0,03% des Gewichtes der Wanzen ausmachendes Silberkörnchen gewonnen. Bisher galt Ag in Fe als unl., vielleicht hat der Mn-Gehalt diese Löslichkeit bewirkt, ebenso wie das Manganchlorür wohl auch die Löslichkeit des Chlorsilbers in HCl ermöglicht hat. Als schwer oxydierbares Metall kann das Ag unmöglich infolge einer Oxydation ausgeschieden worden sein, ebenso ist die Ausscheidung als Schwefelmetall undenkbar, nach alledem kann wohl nur das Mn

einfach die Aussaigerung des Ag bewirkt haben. Das Muttereisen enthielt 0,0018% seines Gewichtes an Ag, so daſs auf die Tonne Roheisen 15 g Ag kommen.

MnO	FeO	SiO_2	P_2O_5	Mn + S	Summe
79,77	5,98	12,81	0,00	0,47	99,84.

(Stahl und Eisen **17**. 482—83. 15/6.) HAZARD.

Hans v. Jüptner, *Der Einfluſs des Phosphors auf Kaltbruch.* Durch Behandeln mit wss. $CuCl_2$-Lsg. hatte L. SCHNEIDER (Österr. Z. Berg-Hütt. **1896**. 736; C. **97**. I. 436) aus verschiedenen Sorten Roheisen das leicht fl. Fe_3P rein, sowie gemengt mit Mn_3P_2 isoliert. Diese Verbb. wurden stets in pulverig-krystalliner Form gefunden. Es folgte aus diesen Unterss., daſs P die Krystallbildung der schweren schmelzbaren Bestandteile des Eisens durch die Bildung leicht fl. Verbb. begünstigt, während diese letzteren, als zuletzt erstarrend, nicht geeignet sind, sich in gröſseren Krystallflächen abzusondern. JÜPTNER wies diese Verbb. auch in Stahl und Stabeisen nach. Seine weiteren Verss. richteten sich darauf, den Zusammenhang zwischen Kaltbrüchigkeit und dem Gehalt von Eisen u. Stahl an derartigen Phosphiden zu prüfen. Zu dem Zweck wurde neben Gesamt-P der durch verd. H_2SO_4 als PH_3 aus dem Eisen entwickelte P bestimmt. Da Fe_3P und Mn_3P_2 von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen, so geben diese beiden Werte die Menge des als Fe_3P und Mn_3P_2 gebundenen P. Die Metallspäne wurden kalt in H_2SO_4, D_{18}. 1,1, gel., die Lsg. zum Sieden erhitzt und schlieſslich 10 Minuten Luft durchgeleitet. Die entweichenden Gase wurden in wss. $AgNO_3$-Lsg. aufgefangen. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. darf nicht verwandt werden, um Fällung von Ag durch C_2H_2 zu verhindern. Das nach $PH_3 + 8AgNO_3 + 3H_2O = 8Ag + 8HNO_3 + H_3PO_4$ gefällte Ag wurde durch verd. HNO_3 von dem gleichzeitig niedergeschlagenen Ag_2S getrennt, durch Titration nach VOLHARDT bestimmt und hieraus P berechnet. Da AsH_3 und SbH_3 ebenfalls Ag fällen, so sind diese entsprechend in Rechnung zu ziehen. Wird der Nd. sofort von der Fl. getrennt, so ist die von der frei werdenden HNO_3 gel. Menge Ag nach besonderen Verss. des Vf. für das Resultat unwesentlich. Die an 19 Proben verschiedener Art ermittelten Werte zeigen, daſs mit dem Kaltbruch der als PH_3 abscheidbare Anteil P wächst, z. B. zwei vorzügliche Materiale ohne jeden Kaltbruch gaben bei 0,101, bezw. 0,086% Gesamt-P, 0 bezw. 0,015% P als PH_3; ein stark kaltbrüchiges bei dem niedrigeren Werte 0,065% Gesamt-P den höheren Wert 0,022% P als PH_3.

Da Mn_3P_2 zweimal soviel P enthält als Fe_3P, so ist aus der reichlicheren Bindung des P durch Mn der bekannte dem schädlichen P entgegenwirkende Einfluſs des Mn erklärt. Verss. über die Wirkung des Ausglühens u. Härtens auf die Bindung des P angestellt mit Schweiſseisen ergaben, daſs die Menge der ausgeschiedenen Phosphide nach dem Ausglühen gröſser, nach dem Härten aber kleiner ist als bei demselben Metall im naturharten Zustand. Analog den Modifikationen des C im Eisen bezeichnet Vf. den als PH_3 entweichenden, Kaltbruch verursachenden P als *schädlichen* oder *Härtungsphosphor*, den durch verd. SS. nicht beeinfluſsten als *Phosphidphosphor*. Die Umwandlung dieser Modifikationen ineinander erfolgt wie bei den entsprechenden des C, wenn auch langsamer u. nicht in so bedeutendem Umfange. P scheint die Abscheidung von Carbid und umgekehrt C, insbesondere Härtungs-C die von Phosphid zu begünstigen, wonach der Kaltbruch nicht allein von der Menge des Härtungs-P abhängig zu sein scheint, da der schädliche Einfluſs des P mit dem Gehalt an Härtungs-C wächst.

Vf. stellt nun weiter die Vorgänge bei Erstarrung von geschmolzenem Eisen, aufgefaſst als Lsg. von C, P, S, Cr, Wo etc. in Fe, in Parallele mit den Erscheinungen bei Abkühlung, bezw. Krystallisation u. Gefrieren konz. verd., wss. Lsgg. u. kommt zu dem Schluſs: Alle im Eisen auftretende Stoffe müssen in demselben mindestens in zwei Formen existieren. (Für C, P, S sind zwei Modifikationen für Cr drei, für

Mn, Wo etc. mehrere gefunden worden.) Die hauptsächlichsten sind: 1. Aus konz. Lsg. abgeschieden: Graphit, Ferrochrom, Carbide etc., stets durch mehr oder weniger bestimmte Krystallgestalt charakterisiert. — 2. Aus verd. Lsg. abgeschieden: Körner von reinem Fe (Ferrit), immer krystallin, aber weniger ausgebildet als bei den vorhergehenden. — 3. Erstarrtes Muttermetall (Mutterlauge), in welchem wieder sekundäre Abscheidungen, innerhalb der erstarrten M. erfolgt, unterschieden werden. Da Fe_3P und Mn_3P_2 wahrscheinlich ein höheres F. als das Muttermetall haben u. wl. in ihm sind, so können diese letzten fl. Bestandteile wieder eine gesättigte P-Lsg. sein, u. es würden in dieser Phase der Abkühlung die Phosphide zusammen mit einem Teil des Solvens, Fe u. C (das in Gestalt von Carbid die Rolle von Krystallw. spielen wird) sich ausscheiden, durch schnelles völliges Erstarren des Muttermetalles an Ausbildung deutlicher Krystallform gehindert. So würde sich die Begünstigung der Carbidbildung durch P erklären. (Stahl u. Eisen **17**. 524—31. 1/7. [12/5.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Ed. Urban, *Über den Stickstoffgehalt der Rüben in seinen verschiedenen Formen.* Vf. bestimmte den Stickstoffgehalt der Rüben zu verschiedenen Zeiten, und zwar als a. N als unl. Proteïnkörper vorhanden; b. N in l. Form vorhanden; 1. als Eiweifs; 2. als salpetersaure Verbb.; 3. als Amide und Ammoniakverbb. — Die von ihm befolgte Methode ist folgende: Gesamtstickstoff wurde im fein zerriebenen Rübenbrei nach KJELDAHL-JODLBAUER bestimmt. Weiter wurden 50 g Rübenbrei in einem Mörser mit ca. 100 ccm W. unter beständigem Rühren digeriert. Nach einer Stunde wurde durch ein feines Gewebe filtriert, der Brei ausgedrückt und nochmals mehrere Male mit W. digeriert. Das zurückgebliebene Zellstoffgewebe wurde zunächst im Wasserbade, sodann im Trockenschrank bei 104° C. getrocknet und darauf hierin N bestimmt. Das Filtrat wurde auf 200 ccm eingedickt, mit 50 ccm einer 10%ig. Lsg. von $CuSO_4$ versetzt und gekocht. Der nach 24 Stdn. abfiltrierte Nd. wurde bei 110° getrocknet u. hierin N (Eiweifsstickstoff) bestimmt. Filtrat u. Waschwässer wurden wieder auf 200 ccm eingedickt, in zwei Hälften geteilt und in der einen Salpeters. nach SCHLÖSING und in der anderen Gesamtstiskstoff nach KJELDAHL bestimmt, um durch Abzug der ersten Zahl von der letzten den Gehalt an N zu erhalten, der in der Rübe als Amide u. Ammoniakverbb. vorhanden ist. Vf. untersuchte während der verflossenen Campagne alle 14 Tage Rübenproben, welche durch tägliche Probenahme von den verarbeiteten Rüben gesammelt waren. Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dafs der Zuckergehalt abnimmt und der Invertzucker zunimmt. Gesamtstickstoff scheint konstant zu sein; Amid- u. Ammoniakstickstoff wächst, während N als Eiweifskörper und salpetersaure Salze geringer wird. Vf. erklärt hierdurch manche Schwierigkeiten bei der späteren Fabrikation, da Eiweifskörper leicht auszufällen sind, Amid- und Ammoniakverbb. jedoch ll. Verbb. eingehen. Desgleichen sucht Vf. die Abnahme der Alkalität während der Fabrikation damit zu erklären. (Bullet. de l'association des Chimistes de sucresie; Dtsch. Zucker-Ind. **22**. 1029 bis 1030. 9/7.) HAEFCKE.

Hoepke, *Warum wirkt schweflige Säure in Rübensäften geringer invertierend, als in reinen Zuckerlösungen?* Vf. teilt die Ansicht DEGENER's, wonach die Erniedrigung des Inversionsvermögens der schwefligen S. in unreinen Zuckerlsgg. auf die Umsetzung mit anderen Salzen zurückzuführen ist. SO_2 verbindet sich zum Teil mit den vorhandenen Basen und vermag dann nur noch zum anderen Teil ihre invertierende Kraft auszuüben, während die mit den Basen verbunden gewesenen SS. frei werden. Die invertierende Kraft einer S. ist aber sehr verschieden, namentlich die in diesem Falle frei werdenden organischen SS. zeigen ein sehr gemindertes Inversionsvermögen. Alle Wirkungen, welche die SS. als solche auszuüben vermögen, erfolgen nach Mafsgabe eines ihnen spezifisch eigenen Wirkungskoeffizienten, welcher Begriff zusammenfällt mit dem, was man unter Acidität oder auch relativer Affinität

versteht. Vf. geht auf diese theoretischen Erörterungen weiter ein und berichtet namentlich über die Feststellung von Affinitätszahlen, die er nach einer eigenen Methode für eine Reihe von SS. ausgeführt hat. (Dtsch. Zucker-Ind. **22**. 1025—29. 9/7. Pommern.) HAEFCKE.

Gustav Schollmeyer, *Die Elektrolyse in Rohrzuckerfabriken.* Zu seinem in der Zuckerfabrik Stepanowka, Rufsland, eingeführten elektrolytischen Reinigungsverf. der Rohsäfte, dessen günstige Resultate durch A. BAUDRY (Elektrochem. Ztschr. **4**. 8; C. **97**. I. 894) zur Kenntnis gebracht, teilt Vf. weitere günstige in der Fabrik Unter-Berkowitz, Böhmen, erzielte Resultate mit unter Angabe von Analysen der Säfte und des abgeschiedenen Schlammes. Auch hier wurde durch das elektrolytische Verf. der Kalkverbrauch sehr herabgesetzt und eine besonders günstige Abscheidung der Eiweifsstoffe erreicht. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 79—84. Juli.) SCHMITZ-D.

P. Fritzsche, *Künstlicher Alkohol.* Aus C_2H_4, H_2SO_4, W. wurde zum ersten Male A. von FARADAY und HENNEL 1825 dargestellt; die Lehrbücher nennen als ersten Beobachter dieser Entstehung von A. meist BERTHELOT, welcher erst 1855 auf gleichem Wege A. erhielt. Die Gase der Kokereien sind zur Zeit besonders geeignet zur Gewinnung von C_2H_4; in ihnen ermittelte Vf. durch Überführen in A. (Z. Angew. Ch. **1896**. 456; C. **96**. II. 600) 1—1,8 Volumprozent C_2H_4. Die Gase der in Deutschland jährlich etwa $1^1/_2$ Millionen Tonnen verkokter Kohlen würden hiernach aus C_2H_4 etwa 95000 hl A. liefern können. Die Absorptionsgeschwindigkeit von konz. H_2SO_4 für C_2H_4 bestimmte Vf. pro Minute u. 1 qcm Säureoberfläche zu 47 ccm bei 12,5°; 748 ccm bei 100°; 2134 ccm bei 130°, mit der Dauer der Absorption sinkt die Geschwindigkeit, z. B. H_2SO_4, welche eine 12,24 g A. entsprechende Menge C_2H_2 aufgenommen, absorbiert bei 110° pro Minute und Quadratzentimeter Oberfläche nur noch 414 ccm C_2H_4. Hieraus folgert Vf., dafs die Absorption durch h. konz. H_2SO_4 genügend rasch bewirkt wird, um Schwierigkeiten bei Anwendung der Rk. in der Technik auszuschliefsen; es würden für Absorption des C_2H_4 aus Kokereigasen weit kleinere Apparate erforderlich sein, als zur Entfernung von Bzl. aus diesen Gasen. Durch weitere Verss. stellte Vf. fest, dafs aus der gebildeten Äthylschwefels. der theoretisch erhaltbare A. vollständig gewonnen wird, wenn die zu destillierende Mischung von Äthylschwefels., H_2SO_4 und W. 50% W. enthält, der Gehalt an freier H_2SO_4 ist ohne Einflufs. Zu 1 hl A. = 79,8 kg würden nach diesen Beobachtungen erforderlich sein: 48,5 kg C_2H_4, 350 kg konz. H_2SO_4, im Maximum 500 kg W. Das Verdampfen dieser Wassermenge zur Rückgewinnung der H_2SO_4 würde kein Hindernis für die technische Verwertung des Prozesses sein. Da Bzl. bereits aus den Kokegasen entfernt ist, braucht nur noch C_2H_2 fortgeschafft zu werden, und zwar durch k. konz. H_2SO_4, in welcher C_2H_4 swl. und langsam l. ist. Mit Berücksichtigung dieses Reinigungs- und Trockenprozesses würden für 1 hl A. 450 kg H_2SO_4 benötigt, wovon 400 kg in den Prozefs zurückkehren. Wenn sich somit die künstliche Darst. von A. weit günstiger stellt, als von MALLET behauptet, so wird sie bei den niedrigen Preisen für A. kaum rentieren; dagegen könnte Fabrikation von Alkoholpräparaten, äthylschwefelsaures K, Essigäther etc. lukrativ werden, (Chem. Ind. **20**. 266—71. Leipzig.) SCHMITZ-DUMONT.

J. F. Liverseege, *Notiz über Alkohol.* Vf. giebt eine neue Korrektionstabelle zur Korrektur des spezifischen Gewichtes pro 1° F. für A. von D. 0,974—1,000; ferner verschiedene Formeln zur Berechnung der Stärke von Spriten, sowie von Destillaten u. schliefslich eine Formel zur Berechnung des Alkoholgehaltes aus dem D. und der Trockensubstanz bei solchen alkoh. Fll., bei welchen die Dest. infolge der Ggw. flüchtiger Stoffe unthunlich ist (z. B. bei Jodtinktur, Myrrhentinktur etc.). (Analyst **1897**. 153—57. Juni. [7/4.*].) MEYER.

J. A. Müller, *Vergleichende Studie über die Zusammensetzung ein eines sauer gewordenen Algierrotweines von gleicher Rebensorte und Weinberg.* Der sauer gewordene Wein (B.), eine trübe Fl. von dunkl farbe, enthielt in Suspension fadenförmige Bakterien von etwa 1 μ Du mengt mit wenig elliptischer Hefe, er war mit CO_2 gesättigt. Der jun drei Monate alt, von granatroter Farbe, war klar und enthielt nur wen Analyse ergab in 1 l:

	A.	B.		A.
Alkohol	112 ccm	106 ccm	Trockensubstanz bei 100°	23,68
Glycerin	6,82 g	2,57 g		
Mannit	0,48 g	1 g	Trockensubstanz im Vakuum	30,00
Glucose	1,81 g	Spuren		
Weinstein	3,68 g	0,0 g	N	0,33
Flüchtige S., als H_2SO_4	0,96 g	2,12 g	Asche	2,89

Die Aschenbestandteile in 1 l waren:

	KCl	K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	MgO	Mı
A.	0,221	1,263	0,087	Spur	0,109	0,190	0,(
B.	0,228	1,447	—	„	0,119	0,170	–

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	B_2O_3	C
A.	0,016	0,033	0,477	0,235	0,005	0,‍
B.	0,013	0,018	0,260	0,206	—	–

Die besondere Unters. der vorhandenen organischen SS. ergab in

	A.		I
	Wert als H_2SO_4. Gramme	Gewicht. Gramme	Wert als H_2SO_4. Gramme
Tannin, Farbstoffe etc.	1,526	—	0,809
Bernsteins.	0,594	0,715	0,961
Milchs.	0,769	1,413	2,592
Weins.	1,837	2,812	0,0
Tartrons. (?)	—	—	0,048
S. $C_{11}H_{20}O_{13}$	0,133	0,244	0,0
S. $C_{11}H_{20}O_{13}$	0,208	0,382	0,0
S. $C_{11}H_{20}O_{11}$	0,0	0,0	0,161
S. $C_{11}H_{20}O_8$	0,0	0,0	0,206
Essigs.	0,96	1,18	1,18

Die beiden SS. $C_{11}H_{20}O_{13}$ unterschieden sich durch Ba- und Ca verdorbene Wein enthielt somit 0,442 g Bernsteins., 1,42 g Essigs., 3 mehr im Liter, als der junge Wein, dagegen waren in ersterem Weins. gänzlich und 4,25 g Glycerin gegenüber dem jungen Wein verschwu nur in Spuren in dem verdorbenen Wein auftrat (bei Gärung unter H

sich in ihm Homologe der Essigs., insbesondere Butters. finden müssen), so dem verdorbenen Wein Glycerin u. Weins. in der Hauptsache zers. worden nach:

$$12C_3H_8O_3 = 3C_2H_4O_2 + 10C_3H_6O_3 + 12H_2;$$
$$3C_4H_6O_6 = C_4H_6O_4 + 2C_2H_4O_2 + 4CO_2 + H_2O.$$

ist weiter verbraucht worden, um die SS. $C_{11}H_{20}O_{18}$ zu $C_{11}H_{20}O_{11}$ u. $C_{11}H_{20}O_8$ zieren; der Rest H ist durch die Farbstoffe unter Reduktion absorbiert worden. verbundenen Wein vorhandenen fadenförmigen Bakterien stimmen mit den STEUR beschriebenen Erregern des Essigstiches überein. (Ann. Chim. Phys. 394—432. Juli.) SCHMITZ-DUMONT.

Kayser, *Beitrag zur Chemie der Süfsweine.* Bei Beurteilung der Süfsweine kanntlich auf einen normalen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt ein großer legt, ohne dafs man bisher genauere Unterss. über die Zus. des zuckerfreien es angestellt hätte. Ein echter Hegyalja-Tokayer aus dem Anfange der 70er nthielt in 100 ccm bei 15°:

. . . .	12,34 g	Flüchtige freie Säuren	0,047 g
. . . .	11,55 g	Gebundene Weinsäure	0,140 g
stoffe	0,24 g	P_2O_5	0,062 g
als Invertzucker ber. .	7,92 g	Glycerin	1,020 g
äuren	0,770 g	Zuckerfreies Extrakt	3,63 g
chtige freie Säuren . .	0,726 g	Polarisation, 200 mm	—6,20°

rden 100 ccm des Weines mit MgO destilliert, so gingen 0,058 g Ammoniak-N er Proteïngehalt nach KJELDAHL betrug 0,250 g in 100 ccm. Aus den ten mit MgO konnte reiner Platinsalmiak gewonnen werden. — Das zucker-trakt des untersuchten Weines bestand hiernach aus:

67,4% {
0,070 g gebundenem NH_3
0,250 g Proteïn
0,240 g Mineralsubstanz
0,726 g nichtflüchtigen freien SS.
0,140 g gebundener Weins.
1,020 g Glycerin

32,6% { 1,184 g { nicht genauer bekannten N-freien Extraktivstoffen, Gerbstoffen u. Farbstoffen.

der Glycerinwert unsicher, und ferner stets mehr Lävulose zugegen ist, als vertzuckerverhältnis entspricht, so besitzen die Zahlen nur relativen Wert. ffentl. Ch. 3. 233—34. 8/7. [20/6.] Nürnberg.) HEFELMANN.

Lagatu, *Über das Brechen der Weine; eine neue Erklärung, welche die ung des Eisens berücksichtigt.* Setzt man zu einem guten Wein eine geringe, halt guter Weine an Eisen nicht überschreitende Menge eines Ferrisalzes, so man einen ähnlichen Nd., wie durch das Brechen der Weine bewirkt wird. man ein Ferrosalz, so bleibt der Wein bei Luftabschlufs gut, zeigt aber an t eine Reihe von ähnlichen Erscheinungen, wie sie beim Brechen der Weine tet werden. Setzt man gleichzeitig dieselbe Menge Ferrosalz und so viel e zur Verhinderung des Brechens der Weine empfohlen wird, hinzu, so wird der Luft dieses künstliche Brechen des Weines nicht hervorgerufen. Man so annehmen, dafs das Brechen der Weine durch eine Reihe analoger Rkk. wird, wie sie durch Zusatz von Eisensalzen veranlafst werden. Die Unters.

von Ndd. gebrochener Weine ergab das Resultat, dafs fast der gesamte Gehalt des Weins an Eisen sich in dem Nd. befindet. Man kann daher folgende *Theorie über das Brechen der Weine* aufstellen: Ein Wein, welcher die Erscheinung des Brechens zeigt, enthält einen Überschufs von Ferrosalz, welches an der Luft mit oder ohne Mitwirkung einer Oxydase in Ferrisalz verwandelt wird. Das Ferrisalz wird dann durch die Einw. der Gerbstoffe und des Farbstoffs ausgefällt. Diese neue Erklärung steht nicht im Widerspruch mit der Annahme der Einw. einer Oxydase. Die Rolle dieser Diastase hat in den untersuchten Fällen nur darin bestanden, die Oxydation der Ferrosalze zu begünstigen. (C. r. des l'Acad. des sciences **124**. 1461—62. [21/6.*].)
HESSE.

Ottokar Schiewek, *Über Saké, das Nationalgetränk der Japaner, und die bei seiner Bereitung wirksamen Pilze.* Das Verf. der Sakébrauerei besteht 1. in der Bereitung des Koji, 2. in derjenigen von Moto, 3. im Maischen und Gären und 4. im Pressen u. Klären. Enthülste Reiskörner werden zur Darst. des Koji gewaschen, 24 Stdn. eingequellt u. gedämpft, wobei man sich des strömenden Dampfes bedient. Nach Abkühlung der Reiskörner werden letztere mit 0,2°/₀ „Tane-Koji" (Tane-Samen, Koji-Gärung), bereits von dem Mycel des Asperg. Oryzae überzogenen Körnern, vermischt. Von diesen geht die Impfung auf die zugemaischten Reiskörner über; am dritten Tage ist alles mit dem weifsen Schimmel überzogen. Nun wird der Reis auf Strohmatten noch $^1/_2$—1 Tag stehen gelassen. — Mit solchem Koji werden nun gröfsere MM. gedämpften Reises mit k. W. zu einem Brei eingerührt, am 4. oder 5. Tage ist er dünnfl. geworden, nach 8—9 Tagen zeigt sich auf der M. eine schwache Schaumbildung. Sie kommt nunmehr in ein Gefäfs, „Moto-Joshi-Oke" (Sammelgefäfs) genannt, und wird durch Eintauchen eines mit sd. W. gefüllten Fäfschens gleichmäfsig erwärmt; ist die B. des Schaumes zurückgegangen, dann ist das Moto fertig. Der Geschmack des guten Moto soll ein fünffacher sein: süfs, scharf, bitter, zusammenziehend, sauer.

Der Moto wird, mit frisch bereitetem Koji, gedämpftem Reis und k. W. zusammengerührt, einige Tage stehen gelassen. Am dritten Tage verteilt man die gärende M. noch auf ein zweites Gefäfs, giebt zu beiden wiederum Koji, Reis u. W. und stellt die M. warm. So stellt man immer von neuem Gärungsm. dar. Diese Manipulation dauert 17—19 Tage. Die vergorenen MM. werden in baumwollenen Beuteln ausgeprefst, dann zieht man gewöhnlich den fast klaren Saké in einen Klärbottich ab und bringt die geklärte Fl. in Lagerfässer, wo eine Nachgärung stattfindet. Die Prefsrückstände werden meist auf A. verarbeitet u. der hierbei bleibende Rückstand als Dünger verwendet.

Der Saké gleicht an Farbe einem Rheinwein, an Geschmack ungefähr einem alten Ungarwein und wird in Japan meist h. getrunken. Sein Gehalt an A. beträgt nicht selten 15°/₀. — Vf. giebt eine Übersicht über die vorhandene Sakélitteratur und studierte den Prozefs der Sakébereitung, indem er sich an die japanischen Vorschriften hielt, durch Verss. im Kleinen. Die Keimung und Fruchtbildung des Asper. Oryzae wurde auf Reis, Milchsemmel, Kartoffeln, Kommisbrot u. Äpfelscheiben bei 30° und 15—18° untersucht, wobei die Entw. des Pilzes auf Reis am besten, auf amerikan. Äpfelschnitten am ungünstigsten verlief; auf Kartoffeln fand eine Degeneration des Pilzes statt, indem hier die Hyphen keulenförmige Blasen ohne Sterigmen erzeugten. Ähnliche Formen liefsen sich an Reiskulturen bei niedriger Temperatur beobachten. Dem Asperg. Oryzae sind mehrere Arten von Hefe beigemengt, die nicht mit dem Pilz genetisch zusammenhängen, u. welche die eigentlichen Gärungserreger oder die Erzeuger der fruchtätherartigen Geruchstoffe sind. Unter den Hefen fand sich eine Anomalusart und eine Hefe mit runden Sporen vor. Die Charakteristik der Hefen wird Vf. noch ausführlich mitteilen. (Jahresber. evang. Realschule I. Breslau. Ostern 1897; Wchschr. Brauerei **14**. 337—39. Pflanzenphysiol. Inst. Breslau.) PROSK.

P. A. Lidoff, *Über den Stickstoffgehalt des Wollschweifses.* Letzterer enthält nach Analysen Vf.'s 1,5—3°/₀ N. Verseift man Wollfett mit alkoh. KOH und giefst das Prod. in A., so scheidet sich ein Nd. aus, hauptsächlich aus Cholesterin bestehend; nach Filtrieren und Abdest. des A. erhält man einen gelben Körper von salbenartiger Konsistenz und 11,8°/₀ N-Gehalt. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 214.) Pinkus.

P. A. Lidoff, *Über Reduktion nitrierter Fette.* Die Oxyde des N werden von Fetten und fetten Ölen leicht absorbiert. Reduziert man das so erhaltene Prod. in äth. Lsg. mit Al-Amalgam, so erhält man feste, fl. oder halbfl. Prodd. Mit denselben wurden auch Kondensationsverss., u. a. mit P_2O_5, angestellt. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 214—15. 6/3.*) Pinkus.

Max Weger, *Zur Kenntnis der Sikkative und Firnisse.* Vf. polemisiert zunächst gegen H. Amsel (S. 238). Aus diesem Teil der Arbeit folgende Angaben: Der Begriff des Kochens ist in der Firnisfabrikation ein sehr vager; der Kp. des Leinöles wird in der Fachlitteratur mit 130° angegeben, es wird indes von einem Fabrikant bei 140°, von einem anderen bei 220° etc. gekocht. Verwendung harzsaurer Metalloxyde schliefst das Kochen absolut nicht aus, obgleich der Hauptvorteil dieser Sikkative in ihrer Verwendbarkeit bei niederer Temperatur liegt. Nach allgemeiner Anschauungsweise ist ein mit wenigen Prozenten harzsaurer Metalloxyde bereiteter Firnis immer ein unverfälschter Firnis. Amsel dehnte die von Weger als parallelgehend angegebene Löslichkeit der Sikkative in Chlf. und Leinöl auch auf ein scheinbar aus stearin-palmitinsaurem Mn bestehendes Prod. aus (Z. Angew. Ch. **1897**. 303; C. **97**. I. 1188; II. 76), während Weger dieselbe nur für harz- u. leinölsaure Verbb. aufstellte. Der Verbrauch von fettsauren Salzen ist in der Firnisfabrikation zur Zeit ein sehr geringer. Wohl jedes präzipitierte Resinat enthält gegen 6°/₀ W., 20—33°/₀ (Amsel) hat Vf. nie beobachtet. Die Bestimmung des W. hat nur Wert zur Unterscheidung eines feingepulverten geschm. Resinats von einem präzipitierten. Durch das Mikroskop ist diese Unterscheidung nicht immer möglich, da auch die Präzipitate unter demselben durchscheinende Harzpartikel zeigen können. Niedergeschlagene leinölsaure Salze enthalten W. in Tropfen, dürften deshalb als weniger empfehlenswert im Handel selten sein.

Aus Bestimmung der gesamten Mineralstoffe läfst sich ein Überschufs von ungebundenem Harz oder Öl im Sikkativ nicht erkennen, da freies Harz und Öl und ungebundene Mineralstoffe (Oxyde) sich darin nicht ausschliefsen. Ermittelung der l. Mineralbestandteile und Vergleich dieses Wertes mit dem aus der durchschnittlichen Säure-, bezw. Verseifungszahl berechneten läfst mit ausreichender Genauigkeit freie Harzs. und Harzester, bezw. Leinöl erkennen, z. B. gefunden in einem geschm. harzsauren Bleimanganoxyd 9,90°/₀ l. Pb, 0°/₀ unl. Pb, 1,43°/₀ l. Mn, 0,10°/₀ unl. Mn; unter Zugrundelegung der früher angegebenen Verseifungszahlen (Z. Angew. Ch. **1896**. 531; C. **96**. II. 766) berechnet sich aus diesen Zahlen 41°/₀ harzsaures Pb + 27°/₀ harzsaures Mn_2O_3, das Prod. enthält also 30—35°/₀ freies Harz.

Vf. giebt eine ausführliche Tabelle über einige für Firnisbereitung im Handel geführten Mn-Präparate. Der Analytiker hat bei diesen in erster Linie auf Mn-Gehalt, eventuell disponiblen O zu achten. Aus der Tabelle seien nur die Temperaturen angeführt, bei welchen die Präparate, 2 Stdn. mit Leinöl erhitzt, einen gut trocknenden Firnis bilden. Die übrigen Daten der Tabelle enthalten wesentlich Bekanntes über Farbe, Mn-Gehalt etc. der Präparate. — Braunstein etwa 250°. — Manganoxydhydrat, 170—200°, besser noch 200—220°. — Mangansuperoxyd u. Manganoxydulhydrat, ebenso. — $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, etwa 250°. — $MnSO_4 \cdot H_2O$, >250°. — $MnN_2O_6 \cdot 6H_2O$, 150—170°. — $MnO \cdot MnCrO_4 \cdot H_2O$ (mit 38—45°/₀ Mn), 200°. — $MnCO_3 \cdot H_2O$, etwa 280°. — $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, >280°. — Bernsteinsaures $MnC_4H_4O_4 \cdot$

$4H_2O$, citronensaures $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$, etwa 270°. — Weinsaures $MnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ >270°. — Benzoësaures $Mn(C_7H_5O_2)_2 \cdot 4H_2O$, etwa 200°. — Ameisensaures $Mn(CHO_2) \cdot 2H_2O$, etwa 270°. — Essigsaures $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$, 120°. Borsaures Mn findet sich mit den verschiedensten Mn-Gehalten (5—15—22%). — Mn-Nitrat zers. sich im Leinöl bei 120—140° unter Abscheidung eines auf das feinste verteilten Oxydes, daher die niedere Temperatur der Firnisbildung.

Durch Verreiben von Leinöl mit derartigen Mn-Verbb. in der Reibschale untersuchte Vf., wie weit die zur Firnisbildung erforderliche Erhitzung durch anhaltendes Mischen der Substanzen ersetzt werden kann, z. B. 1% borsaures Mn (mit 20% Mn) mit rohem Leinöl eine Stunde lang verrieben, lieferte einen in 7—15 Stunden, 5% 2 Stdn. verrieben einen in 5—12 Stdn., 10% Bleiglätte 2 Stdn. verrieben einen in 20 Stdn. trocknenden Firnis. Nach diesen Verss. scheint besonders das Borat für derartige Verwendung geeignet, während die durch Wärme schwer zers. auch hier eine geringe Wirkung zeigen, wie $MnSO_4$ und auffallenderweise auch $Mn_2O_3 \cdot H_2O$. Vermutlich wird aus dem Mn-Borat das zur Firnisbildung nötige Mn durch die geringe Säuremenge des Leinöles (2,5 Säurezahl) aufgenommen. Mit Ausnahme des Acetats sind die obengenannten organischen Verbb. wegen des hohen Preises, der durch keinen Vorteil ausgeglichen, für Firnisfabrikation ungeeignet. (Wird fortges.) (Z. Angew. Ch. **1897**. 401—4. 1/7. Lab. d. chem. Fabr. F. Wilhelmi.) Schmitz-D.

Walther Lippert, *Zur Kenntnis der durch Öle verursachten Selbstentzündungen.* Kissling (Z. angew. Ch. **1895**. 44; C. **95**. I. 567) hatte bei 50 Verss. mit leinöldurchtränkten Faserstoffen nur in einem einzigen Falle Selbstentzündung ohne äufsere Wärmezufuhr beobachtet. Vf. bemerkt hierzu, dafs das Vermögen des Leinöls, O aufzunehmen, durch Kochen mit geringen Mengen Pb- oder Mn-Oxyden (Firnisbereitung) bedeutend mehr beschleunigt wird, als durch Kochen allein. Bei den mit Metalloxyden behandelten Leinölen tritt das Maximum der O-Aufnahme bereits nach 20 Stdn. ein. (Wie nebenher angestellte Verss. ergaben, ist die *O-Aufnahme für alle Leinöle* annähernd gleich; nach dem Verf. von Livache wurde dieselbe für ältere Öle zu 15—16%, für jüngere zu 17—19% gefunden. Mitwirkung von Organismen bei dieser Oxydation ist ausgeschlossen.) — Die schnellere Oxydationsfähigkeit dieser Öle ist natürlich mit energischerer Wärmeentw. verbunden u. führte regelmäfsig zu Selbstentzündung der zum Filtrieren von Lacken und Fixativen benutzten Watte, sobald Vf. diese Watte nach dem Auspressen einer genügenden Luftzufuhr (an windigem Orte) aussetzte. Zunächst trat binnen 1 Stde. unter starker Temperatursteigerung Verkohlung der inneren Wattepartien auf, kam die entstandene pyrophore Kohle mit der Luft dann in Berührung, so erfolgte Entzündung. Während der Verkohlung treten höchst unangenehm riechende Dämpfe auf, welche als Warnungszeichen zu beachten sind. Viele Brände in Malerwerkstätten werden auf derartige Selbstentzündung von firnisdurchtränkten Lappen etc. zurückzuführen sein. Vf. berichtet noch einen Fall von gefährlicher Selbsterhitzung eines offenstehenden, Firnisharz mit Mennige gemischt haltenden Fasses. (Z. angew. Ch. **1897**. 434—36. 15/7. Lab. der Lackfabrik F. A. Lippert.) Schmitz-Dumont.

Rob. Henriques, *Über kalte Verseifung.* (Fortsetzung von Seite 238). Herbig (Dingl. Pol. J. **302**. 21; C. **96**. II. 936) hatte die vom Vf. behauptete Zers. der im Wollfett gegenwärtigen ungesättigten AA. durch Alkalilsg. in Zweifel gezogen, weil das Beweismaterial nicht geliefert. Hierzu wären die aus dem Wollfett zu isolierenden AA. einzeln in ihrem Verhalten gegen Alkalilsgg. zu prüfen. Das bisher allein hiervon isolierte Cholesterin ist, wie Vf. nachgewiesen, beständig gegen k. und h. alkoh. KOH. Da die Isolierung der einzelnen AA. von anderer Seite schon bearbeitet wird, so hat Vf. das Verhalten anderer reiner ungesättigter AA. gegen Alkali zwecks Analogieschlüssen untersucht. *Geraniol* und *Linalool* von Schimmel & Co.,

der *kalten Verseifung* unterworfen, gaben nach 24 Stdn. die Verseifungszahl 2,8, bezw. 4,2, nach 7 Tagen 3,92, bezw. 3,9; aus der Seife wurden SS. mit entsprechenden Säurezahlen isoliert. *Zimmtalkohol* gab nach 48 Stdn. die Werte 9,35—12,04, der nun isolierte A., wieder der k. Verseifung unterzogen, 3,36, $1^1/_2$ Stdn. mit der Alkalilsg. am Rückflufskühler gekocht, 14,44. Aus den Seifen wurde auch hier eine S. isoliert. *Safrol, Anethol, Eugenol* verhielten sich ebenso.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes hat Vf. mit P. Wolff eine gröfsere Arbeit unternommen, aus welcher vorläufig mitgeteilt wird, dafs Zimmtalkohol und Anethol bei der Behandlung mit $^1/_2$-N. oder $^1/_4$-N. alkoh. KOH an der Stelle der doppelten Bindung gespalten wird unter B. von S., Aldehyden, bezw. Ketonen, u. hochmolekularen Kondensationsprodd. Aus den Prodd. des Zimmtalkohols wurde hierbei isoliert Benzoës., Benzaldehyd, ein Keton C_6H_5—CO—CH_2—CH_2OH, aus den Prodd. des Anethols Anisaldehyd. Lanolin, in der Kälte verseift, gab bei der Behandlung des unverseiften Teiles mit Bisulfit an dieses eine krystallisierbare, aldehydartige Verb. ab, welche in dem ursprünglichen Lanolin nicht vorhanden war. Die Zers. der ungesättigten Wollfettalkohole durch Alkalilsg. kann nach vorstehendem nicht mehr fraglich sein. (Z. angew. Ch. **1897**. 398—401. 1/7. Lab. für Handel und Industrie.)

Schmitz-Dumont.

Ernest Bentz und **Frank J. Farrell**, *Eine Notiz über die Theorie des Färbens.* Behandelt man *Wolle* bei gewöhnlicher Temperatur 10—12 Stunden mit Salzs. oder salpetriger S., so wird sie diazotiert und wird durch Phenole in alkal. Lsgg. gefärbt. Wird die diazotierte Wolle mit A. oder Kupferchlorür und Salzs. oder mit W. gekocht, so wird die Diazogruppe entfernt, und die ihrer Amidogruppen beraubte Wolle giebt bei erneuter Behandlung mit salpetriger S. mit Phenolen keine Färbungen. Es werden aber durch die Behandlung mit salpetriger S. und Zerstörung der Diazogruppe nur 1—1,2% Stickstoff aus der Wolle entfernt, etwa 15% bleiben zurück. Es ist also nur $^1/_{15}$—$^1/_{12}$ des Gesamtstickstoffes in Form von Amidogruppen vorhanden. Die ihrer Amidogruppen beraubte Wolle wird aber, ganz ebenso wie frische Wolle, durch saure und basische Farbstoffe gefärbt, und die Färbungen sind ebenso beständig gegen Seife und Licht. Es können demnach die Amidogruppen keine besonders wichtige Rolle bei der Fixierung der sauren Farbstoffe spielen. Ganz analog der Wolle verhält sich Seide. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 405—6. 31/5. Manchester Section [7/5.*].)

Bodländer.

A. G. Perkin, *In der Alizarinfabrikation gebräuchliche analytische Methoden.* 1. Erzeugung des Anthrachinons. — Das *Anthracen* wird heute fast allgemein nach dem Luck'schen Verf. bestimmt, d. h. in Eg.-Lsg. mit CrO_3 zu Anthrachinon oxydiert und letzteres gewogen. Vorher wird dieses jedoch noch einer Reinigung unterworfen, indem man es mit 10 Teilen rauchender Schwefels. von 10% SO_3 eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach Verd. mit W. das auskrystallisierte Anthrachinon filtriert, mit Alkali wäscht etc. Über die Natur der durch die rauchende Schwefels. zerstörten Verunreinigungen ist nichts Sicheres bekannt, vielleicht sind es Chromverbindungen von durch die Oxydation entstandenen Carbonss. oder Phenolen, die häufig erst durch Erhitzen mit H_2SO_4 zerlegt werden können. Sehr häufig ist im Handel eine schlechte Qualität Anthracen (sog. Qualität B), welche nur nach besonderen Verff. ein gutes Alizarin giebt. Man erkennt sie an der Anwesenheit filziger Massen, über deren Natur nichts bekannt ist, häufig jedoch enthält es β-Methylanthracen. Die beste Wertbestimmung in zweifelhaften Fällen ist die Verarbeitung einer Probe bis zum Alizarin selbst. Ein sehr unangenehmer, aber seltener Begleiter des Anthracens ist das Paraffin. Man weist es nach, indem man das Rohanthracen mit Schwefels. erhitzt. Alles aufser Paraffin sulfoniert sich und wird l. in W. — Für die Fabrikation des *Anthrachinons* wird das Anthracen zunächst durch

Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in einen feinverteilten Zustand gebracht, dann in kochende Dichromatlsg. eingetragen und allmählich Schwefels. zugegeben. Die Analyse, wie auch die industrielle Reinigung des Rohanthrachinons, besteht in der oben angegebenen Behandlung mit rauchender (oder auch nur gewöhnlicher) Schwefels. Das nicht oxydierte Anthracen wird sulfoniert und herausgewaschen. Zu bemerken ist jedoch, dafs man in der Praxis nie bis zur Oxydation des gesamten Anthracens arbeitet, sondern stets ein wenig unangegriffenes Anthracen darin läfst, da sonst erfahrungsgemäfs die Reinigung des Rohanthrachinons nicht gut gelingt.

2. Sulfonierung des Anthrachinons. Für Blaustich sulfoniert man mit dem gleichen Gewicht rauchender Schwefels. von 40°/₀ SO_3 u. erhält ca. 55°/₀ Monosulfos., 15°/₀ Disulfoss. und 15°/₀ unangegriffenes Anthrachinon. Man l. in W. filtriert das letztere ab, bestimmt es auf gewöhnliche Weise und fällt das Natronsalz der Monosulfos. durch partielle Neutralisation mit Soda. Letzteres ist fast chemisch rein und verlangt nur eine Feuchtigkeitsbestimmung. Bei der Sulfonierung für Scharlach wird alles Anthrachinon sulfoniert. Meist beschränkt sich die Analyse auf Wasserbestimmung der erhaltenen Natronsalze. Sollen die α- und β-S. getrennt werden, so neutralisiert man mit Soda und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das α-Salz krystallisiert beim Erkalten heraus. In den getrennten Salzen wird dann das Natron bestimmt unter Abzug des schon vorhandenen Sulfats.

3. Alkalischmelze. Alizarin. Der Gang der Schmelze wird kontrolliert, indem man von Zeit zu Zeit eine gewonnene Probe herausnimmt, in W. l., mit SS. fällt und das Alizarin trocknet und wägt. Die eigentliche Wertbestimmung des fertigen Produktes erfolgt durch vergleichende Ausfärbung gegen einen Type. Anthrachinon wird bestimmt, indem man in sehr verd. A. l. u. das Unl. wägt. Monhydroxyanthrachinon ist vorhanden, wenn eine alkal. Lsg. nach dem Ausfällen des Alizarins durch Barytwasser noch rot gefärbt ist und beim Ansäuern einen gelben Nd. giebt. Behandelt man die in W. ohne Zusatz von Alkali verteilte Paste mit Barytw. und erhält nach der Filtration eine rote, durch SS. gelb gefällte Lsg., so sind Isoanthraflavins. und Anthraflavins. vorhanden. (J. Soc. Dyers and Colourists **1897**. April; Mon. scient. [4.] **11**. II. 498—504. Juli.) MUHLERT.

Fréderic Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Chromechtschwarz B.* Mufs sehr stark sauer ausgefärbt werden und giebt bei Nachbehandlung mit Chrom auf Wolle ein licht- und walkechtes Schwarz. — Manufacture Lyonnaise: *Naphtolgrün B* erfordert beim Färben keinen Zusatz von Eisenvitriol. *Anthracen-Säureschwarz LW u. SF* liefern, nachchromiert, walkechte u. Blauholz an Lichtechtheit übertreffende Nüancen. Ersteres ist besonders für lose, gekämmte und gesponnene Wolle, letzteres für Stückfärberei geeignet. Zur gleichen Kategorie gehören *Anthracen-Säurebraun R, B und G.* In neutralem Bade werden für Wolle empfohlen *Marineblau NV und NR.* Als alkali-, säure-, schwefel- und lichtecht wird gerühmt *Scharlach B.* Kann auch auf gegerbtem Leder unter Zusatz von Essigs. gefärbt werden. *Diamin-Katechu G und B* werden mit Soda u. Glaubersalz gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat wird die Lichtechtheit erhöht. *Diamin-Azoblau 2R* giebt, auf der Faser diazotiert u. entwickelt, ziemlich lichtechte Färbungen. Die verschiedenen Diaminogenblaumarken werden auch für die Leinenfärberei empfohlen. *Oxydiaminschwarz* und *Diamin-Jetschwarz* können vorteilhaft nachher mit Anilinschwarz überfärbt werden, wodurch ein sehr sattes und hervorragend waschechtes Schwarz erzielt wird. *Tanninbraun B*, ein dem Bismarckbraun ähnlicher Farbstoff, ist auch in der Papier- u. Lederfärberei anwendbar. — BAYER & Cie.: *Alizarincyaningrün.* Kann im Einbad- oder Zweibadverf. gefärbt werden. Ein sehr brillantes und lichtechtes Grün. *Doppel-Ponceau 3R, 2R und R* sind von

bemerkenswerter Farbkraft. *Säureviolett 4BG und 3B.* Letzteres ist wegen seiner Eigenschaft, durch SS. auch in konz. Lsg. nicht gefällt zu werden, zur Stückfärberei und speziell zur Färberei von Cachemir geeignet. *Benzochromblau B* giebt, mit Kupfervitriol u. Dichromat nachbehandelt, ein sehr echtes u. brillantes Marineblau. *Diazoschwarz BHN* ist sehr säure- und waschecht. Durch große Verwandtschaft zur Pflanzenfaser ausgezeichnet sind *Plutoschwarz G, R u. B.* Werden auf gewöhnliche Art mit 5% Soda u. 10% Glaubersalz gefärbt. (Mon. scient. [4.] **11.** II. 493 bis 497. Juli.) MUHLERT.

Maximilian Toch, *Die Definition von Lack.* Die nordamerikanische Zollgesetzgebung macht in vielen Fällen einen Unterschied in der Besteuerung eines Lackes und anderer Farbstoffe, ohne daß sich, wegen des Mangels einer scharfen Definition des Wortes Lack, in jedem Falle entscheiden läßt, in welche Klasse ein metallhaltiger Farbstoff gehört. Der Vf. giebt selbst auch keine Definition des Begriffes. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 415—17. 31/5. New-York Section [23/4.*].) BODLÄNDER.

W. J. Russell, *Über die von gewissen Metallen und anderen Substanzen ausgeübte Wirkung auf eine photographische Platte.* Bei einer Wiederholung der Versuche von BECQUEREL über die Einw. von Uran u. Uranverbb. auf photographische Platten stellte sich heraus, daß auch andere Metalle im Dunkeln auf photographischen Platten eine Einw. hervorbringen. Am stärksten wirkt Quecksilber, es folgen Magnesium, Kadmium, Zink, Nickel, Aluminium, Lötzinn, WOOD'sches Metall, Blei, Wismut, Zinn, Kobalt u. Antimon. Die Einw. findet auch statt, wenn die Metalle die Platte nicht direkt berühren, sondern durch Luft, Gelatine, Kautschuk, Goldschlägerhäutchen, vegetabilisches Pergament oder Ölpapier von der Platte getrennt sind. Dagegen ist Glas in den dünnsten Schichten undurchlässig. Tränkt man Papier mit Alaun, Kaliumchromat, Zinksulfat oder Chininsulfat, so wird es für die vom Metall ausgehenden Wirkungen undurchlässig. Das Oxyd u. Sulfat von Zink u. Kadmium, sowie Eisen, Gold und Platin haben keine Einw. auf die Platten, Kupfer eine sehr geringe. Stark wirksam auf die Platten sind Kopallack, manche, aber nicht alle, Druckerschwärzen, schlechtes Strohpapier, Holzkohle und andere Substanzen. Von Fll. sind reiner A., Ä., Steinkohlenteer, Bzl., roher Holzgeist u. Leinöl ohne Wirkung auf die Platten; denaturierter Spiritus, Terpentinöl, Nelkenöl haben geringe Einw. Die Einw. der Metalle ist dieselbe, wenn sie vorher belichtet waren, als wenn sie monatelang im Dunkeln aufbewahrt worden waren. Höhere Temperatur verstärkt die Wirkung. (Chem. News **75.** 302—6. 25/6.) BODLÄNDER.

P. H. Conradson, *Notiz über Terpentinöl und seine Surrogate.* Wenn man Harzessenz oder ein Gemisch von Harzessenz mit Terpentinöl mit wss. Schwefeldioxyd schüttelt, nimmt das Öl eine schön gelbe Farbe an, während die wss. Lsg. klar bleibt. Reines Terpentinöl färbt sich nicht mit Schwefeldioxyd. Läßt man die durch SO_2 gelb gewordene Harzessenz oder ihr Gemisch mit Terpentinöl stehen, so geht die Farbe in rotbraun bis bläulichbraun über, während die Farbe des reinen Terpentinöls unverändert bleibt. Eine Lsg. von Harz in Terpentin verändert bei gleicher Behandlung ihre Farbe nicht. Zum Erkennen einer Verfälschung des Terpentinöls durch Harzessenz oder Benzin kann auch das niedrige D. u. der niedrige Entzündungspunkt dienen. Um Petroleum im Terpentinöl nachzuweisen, verdampft man 50 ccm des Öles auf dem Wasserbade bis auf 1—2 ccm u. schüttelt den Rückstand mit 5—10 ccm wasserfreiem Eg. Ist das Öl von Petroleum frei, so bleibt die Mischung klar; sie wird aber trübe und sondert sich in zwei Schichten, wenn 10% Petroleum und mehr in dem Terpentinöl vorhanden waren. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 519—20. 30/6. New-York Section [21/5.*].) BODLÄNDER.

L. M. Bullier, *Studien über die Anwendung des Acetylens zur Beleuchtung.*

Vf. hat eingehende Studien mit reinem Acetylen und mit Gemischen desselben mit Luft, N, CO_2, CO, H und Leuchtgas behufs Verwendung des Acetylens zu Leuchtzwecken gemacht. Aus den Unterss. ergiebt sich, dafs das Leuchtgas in allen seinen Verwendungen zur Beleuchtung durch Acetylen nicht ersetzt werden kann. Durch den Zusatz anderer Gase wird die Verwendbarkeit des Acetylens verbessert. Bei reinem Acetylen schwankt die Lichtausbeute zwischen 7 u. 8 l pro Carcel, bei Verwendung von besonderen Brennern, die auch zur Verbrennung des Ölgases benutzt werden. Gemische liefern dieselbe Ausbeute wie das Acetylen, falls sie wenigstens 50% Acetylen enthalten. Für ein und dieselbe Intensität vermindert sich der Verbrauch der Brenner in dem Mafse, wie das Gemenge reicher an Acetylen wird. Gemische, welche einen grofsen Gehalt von CO_2 besitzen, sind unvorteilhaft. Gemenge von reinem N und Acetylen geben eine geringere Ausbeute, als reines Acetylen. Bei Zusatz einer geringen Menge O zu diesen beiden Gemischen werden die Resultate besser. Gemische von Acetylen mit viel H geben gute Resultate. Man könnte also Gemenge von Acetylengas mit Wassergas oder Gemenge von N und Acetylen, welche wenig O (Luft) enthalten, verwenden. Das erstere Gemenge hat den Nachteil, dafs es viel CO enthält. Das zweite Gemenge kann wohl nicht explosiv genannt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 646—54. 5/7.) Hesse.

F. L. Slocum, *Ein Vergleich von Heizgasprozessen.* Es werden Bestimmungen des Heizwertes und der Zus. von natürlichem Gas, Leuchtgas, Mischgas aus bituminöser Kohle und Generatorgas mitgeteilt, und daran werden Erwägungen über die wirtschaftliche Bedeutung von jeder der vier Heizgasarten geknüpft. (J. Soc. Chem. Ind. **16.** 420—24. 31/5. New-York Section. [23/4.*].) Bodländer.

G. E. Barton, *Über die Dynamitmanufaktur.* Beschreibung der Fabrikation von Dynamit in ihren einzelnen Phasen, der dabei notwendigen Vorsichtsmafsregeln, der Verpackung und Versendung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 500—9. Juni. [22/4.] Millville N. J.) Fromm.

Hudson Maxim, *Einige neue Verbesserungen in rauchlosen Pulvermischungen und in Methoden ihrer Darstellung.* Das Haupterfordernis, welches an ein modernes Schiefspulver zu stellen ist, ist, dafs die Verbrennung mit solcher Geschwindigkeit erfolgt, dafs der Druck hinter dem Geschofs der gleiche ist, bis das Geschofs das Geschütz verläfst. Dies wird erreicht durch eine geeignete Mischung der Bestandteile, durch ihre physikalische Beschaffenheit und hauptsächlich durch die Form, namentlich durch die Durchbohrungen der Pulverkörner. Die letzteren müssen regelmäfsige, geradlinige Begrenzung besitzen, damit die von ihren Grenzflächen ausgehende Verbrennung die ganze M. verzehrt, ohne unverbrauchte Ecken zu hinterlassen. Es ist für Schiefswaffen nur Pulver zu verwenden, welches von der Oberfläche abbrennt, nicht solches, welche durch eine Explosionswelle seiner ganzen M. nach auf einmal zur Explosion gebracht wird. Dargestellt wird das rauchlose Pulver aus Schiefsbaumwolle, welches mit schwächer nitrierter Cellulose durch eine Substanz, welche nur die letztere l., verkittet wird. In einem Teil der rauchlosen Pulver ist auch Nitroglycerin zugegen. Es werden zur Darst. des Nitroglycerin enthaltenden Pulvers 80 Pfund Trinitrocellulose mit ca. 13,3% N bei 120° zusammengeknetet mit 8 Pfund Gelatinpyroxylin von 12% N, 12 Pfund Nitroglycerin und 35 Pfund wasserfreien Acetons u. 1 Pfund Harnstoff in methylalkoholischer Lsg. Die M. wird zu dünnen Blättern ausgewalzt, die dann, nachdem ein Teil des Acetons verdunstet ist, auf einander gerollt werden. Die Rollen werden geformt, durchbohrt u. getrocknet. Zur Darst. des nitroglycerinfreien Pulvers werden 80 Tle. Trinitrocellulose mit 19½ Tln. Gelatinpyroxylin, ½ Tl. Harnstoff und mehr Lösungsmittel als bei Ggw. von Nitroglycerin gemischt und wie oben behandelt. Der Harnstoff dient dazu, bei etwaiger

Zers. eines der Bestandteile die salpetrige S. unschädlich zu machen. Es werden, die Formen, die man den Durchbohrungen der Pulverkörner giebt, durch Zeichnungen erläutert, und die Vorteile der einzelnen Muster werden diskutiert. Das Pulver ist nach jahrelangen Proben auch unter den ungünstigsten Bedingungen äufserst haltbar. (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 495—99. 30/6. London. Section [14/6.*].) BODLÄNDER.

Das neue russische Kriegspulver, *das Pyrokollodion.* Dasselbe wurde von MENDELEJEFF erfunden. Es ist eine Nitrocellulose, welche ihrer Zus. nach, es enthält 12,5% N, in der Mitte steht zwischen Pyroxylin und Kollodium. Erhalten wird es durch Eintauchen von Cellulose in Salpeterschwefels. Es ist unl. in A., ll. im Überschufs von Ä.-A., mit wenig Ä.-A. gelatiniert es. Seine Zus. entspricht dem Ausdruck $C_{30}H_{38}(NO_2)_{12}O_{25}$. 1000 Teile Pyrokollodion geben 81,5 Vol. Gas bei der Explosion (V_{1000} = 81,5). Bei dem gew. Schiefspulver ist V_{1000} = 30 und auch bei der N-reicheren Schiefsbaumwolle u. Nitroglycerin ist V_{1000} kleiner. Das gelatinierte Pyrokollodion giebt nach dem Trocknen eine elastische, durchsichtige Masse, leicht zu Bändern und Tabletten formbar. Dabei hat es den Vorzug grofser Haltbarkeit. Die ballistischen Resultate mit dem neuen Pulver sollen hervorragende sein. Die Schnelligkeit der Verbrennung steht im umgekehrten Verhältnis zu der Dicke der Platten. Es verbrennt sehr regelmäfsig und langsamer als alle anderen rauchlosen Pulver. Es eignet sich daher bei entsprechender Vergröfserung der Dicke der Platten auch sehr gut als Geschützpulver. Die sehr umfangreichen Schiefsverss. mit verschiedenen Kalibern ergaben, dafs sich Anfangsgeschwindigkeiten von 2600 Fufs in der Sekunde erzielen lassen, ohne dafs der Druck 2500 Atm. erreicht. Sehr günstig ist, dafs beim Pyrokollodion der Druck im Rohre von der Kammer bis zur Mündung konstant bleibt, während er bei dem gewöhnlichen Schwarzpulver nach der Mündung zu bekanntlich ziemlich stark abnimmt. (Engin. Min. J. **1897**. Februar; Mon. scient. [4.] **11**. II. 510—20. Juli.) MUHLERT.

Bibliographie.

Andés, L. E., Animalische Fette und Öle, ihre praktische Darst., Reinigung, Eigenschaften, Verwendung etc. Wien 1897. 8. VIII und 256 SS. mit 62 Abbildungen. Mark 4.

Burgmann, A., Petroleum und Erdwachs. Darst. der Gewinnung von Erdöl und Erdwachs (Ceresin), deren Verarbeitung auf Leuchtöle und Paraffin, sowie aller anderen aus denselben zu gewinnenden Prodd. 2., verbesserte und erweiterte Auflage. Wien 1897. 8. VIII u. 220 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 4,10.

Burkhardt, B., Die Abfallwässer u. ihre Reinigung. Eine kritische Darlegung der in Betracht kommenden Verff. Berlin 1897. 8. VI u. 102 SS. Mark 2.

Cominelli, A., Compendio di Chimica fisiologica. Napoli 1897. 8. 88 pg. Mark 2.

Gelder, H. van, Zur Entwicklungsgeschichte der niederländischen Pharmazie, mit besonderer Berücksichtigung der Unterrichtsreform. Berlin 1896. gr. 8. IV u. 79 SS. Mark 1.

Götz, F. L., Krankheiten, Fehler u. Mängel der Weine u. ihre Beseitigung. Strafsburg 1897. 12. 46 SS. Mark 0,50.

Hoffmann, A., Über den Anteil LAVOISIER's an der Feststellung der das W. zusammensetzenden Gase. Basel 1896. 8. XII u. 57 SS. Mark 2.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1896. Im wissenschaftl. Teil bearbeitet von W. NERNST, im techn. von W. BORCHERS. Jahrgang III. Halle 1897. gr. 8 mit Abbildungen. Mark 14.
Jahrg. I u. II (1894 u. 1895). 1895—1896. 281 u. 307 SS. Mark 22.

Löb, W., Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1897. 8. VIII und 140 SS. mit 43 Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Mierzinski, S., Herstellung wasserdichter Stoffe und Gewebe auf sogen. chemischem Wege. Berlin 1897. 8. 112 SS. Mark 3,50.

Pellat, A., Cours de Physique générale. (Partie III): Thermodynamique. Leçons professées à la Sorbonne en 1895—96, rédigées par Duperray et Goisot. Paris 1897. gr. in-8. 312 pg. av. figures. Mark 9,60.

Richter, V. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Auflage, neu bearbeitet von **H. Klinger.** Bonn 1897. 8. XII u. 526 SS. mit 1 Spektraltafel u. 89 Holzschnitten. Mark 9.

Schaum, K., Die Arten der Isomerie. Eine kritische Studie. Marburg 1897. 8. 56 SS. Mark 2.

Soldaini, A., Analisi chimica applicata alla Bromatologia ed alla Igiene. Napoli 1897. 8. Mark 6,80.

Storer, F. H., Agriculture in some of its relations with Chemistry. 7. edition, revised and enlarged. 3 volumes. New-York 1897. 8. 624, 606 and 679 pg. cloth.

Tyndall, J., Der Schall. Autorisierte deutsche Ausgabe von A. v. Helmholtz u. C. Wiedemann. 3. Auflage, erweitert durch die Zusätze der 6. englischen Auflage. Braunschweig 1897. gr. 8. XXII und 548 SS. mit 204 Holzschnitten. Mark 10.

Weinberg, J., Beiträge zur Erforschung der Molekularkräfte in chemisch-einfachen Substanzen auf Grundlage der Thermodynamik. Moskau 1897. gr. 8. VIII u. 216 SS.

Wilke, A., Die Elektrizität, ihre Erzeugung und ihre Anwendung in Industrie und Gewerbe. 3. Auflage. (In 17 Lieferungen.) Leipzig 1897. gr. 8 mit 12 Tafeln und 800 Abbildungen. — Lieferung 1 u. 2: SS. 1—80 mit 1 Tafel. Jede Lieferung Mark 0,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Metalle. **Story B. Ladd u. George Benjamin Chittenden**, Washington, *Vorrichtung zum Waschen und Laugen von Erzen in ununterbrochenem Betrieb.* Die Auslaugung der pulverisierten Erze, insonderheit edelmetallhaltiger, mittels geeigneter Lsgg. (Cyanidlsgg.) erfolgt in einer langen Rinne, durch welche das Erz mittels an einem endlosen Bande oder dgl. befestigter Rührer bewegt wird. Durch mehrere sattelförmige Querwände ist die Rinne in mehrere Abteilungen geteilt, in denen Lsgg. von verschiedener Konzentration, wie auch sonst bei Laugeprozessen üblich, zirkulieren. Die erste Abteilung der Rinne ist mit einer Zuführungsvorrichtung für die Erze versehen, wodurch ein ununterbrochener Arbeitsgang gewährleistet wird. (Patentbl. **18.** 362. DRP. 91 514. 8/9. 96.)

Louis Grambow, Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit von Stahl.* Die Gegenstände werden zunächst auf eine gleichmäfsige, sehr hohe Glühhitze bis zum Schwinden des krystallinischen Gefüges erhitzt und dann abgeschreckt. Sie werden hierdurch nicht nur sehr hart, sondern erhalten auch ein aufserordentlich feinkörniges Gefüge. Es folgt dann eine zweite, weniger starke Erhitzung der Gegenstände bis auf einen Grad der Rotglut, der eine Härtung noch nicht zur Folge hat. Hierauf wird zum zweiten Male abgeschreckt. Die Gegenstände erhalten durch diese Behandlung eine grofse Zähhärte. (Patentbl. **18.** 372. DRP. 92 013. 26/3. 95.)

Société Civile d'Études du Syndicat de l'acier Gérard, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Roheisen.* Schwefel- oder phosphorhaltiges Roheisen wird zur Entfernung dieser Metalloide in geschmolzenem Zustande mit einem aus Kalium oder Natrium u. Chlorcalcium bestehenden Gemenge in Berührung gebracht, bezw. zugleich damit geschmolzen. (Patentbl. **18.** 372. DRP. 92 140. 5/3. 96.)

Heinrich Wachwitz, Nürnberg, *Verfahren zum Plattieren von Aluminium mit anderen Metallen.* Dünnes Metallblech (besonders Kupfer) wird auf entsprechend starke Aluminiumplatten aufgelegt, sodann wird das Ganze zwischen glühenden Platten erhitzt u. durch Auswalzen wird hierauf das Blech innig mit dem Aluminiumgrund verbunden, sowie gleichmäſsig mit diesem gestreckt. (Patentbl. **18.** 314. DRP. 91 535. 25/12. 95.)

James Cochran, Brooklin, *Emaillierverfahren.* Zur Herstellung gefleckter, saurer Emails auf Eisen- und Stahlgegenständen wird auf das zu emaillierende Metall eine dünne Kobalt- oder Nickelschicht auf elektrolytischem Wege niedergeschlagen. Dieselbe soll nicht nur ein festeres Haften des Emails, sondern auch durch teilweises Oxydieren infolge der sauren Bestandteile der Emailmischung die Fleckung bewirken. (Patentbl. **18.** 383. DRP. 92 024. 13/2. 95.)

Alkalien. **Heinrich Propfe**, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Wasserglas.* Kochsalz und Salpeter, die für sich nach dem Hauptpat., bezw. dem ersten Zusatzpat. als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Wasserglas benutzt werden sollen, können vorteilhaft durch ein Gemenge beider ersetzt werden. Es entwickelt sich dabei Chlor als Nebenprod., das in irgend einer bekannten Weise aufgefangen u. verwertet werden soll. (Patentbl. **18.** 303. DRP. 91 715. 3/6. 96. — II. Zus.-Pat. zu 89 776. 12/1. 96.; vgl. C. **97.** I. 526. u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 1180 u. I. Zus.-Pat. 91 714; vgl. C. **97.** II. 156.)

Wilhelm Meyerhoffer, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Chlorkalium und Chlormagnesium aus Carnallit.* Der Carnallit wird direkt auf etwa 167° erhitzt, wobei er etwa dreiviertel seines Chlorkaliumgehaltes in fester Form absetzt, während der Rest desselben u. das gesamte Chlormagnesium in Lsg. geht, die dann nach Entfernung des Chlorkaliums bis zur B. von sich ausscheidendem Carnallit abgekühlt wird (auf etwa 115°). Die nunmehr noch zurückbleibende Lsg. ist fast reines, nur noch sehr wenig Chlorkalium enthaltendes, wasserhaltiges Chlormagnesium. Der abgesetzte Carnallit wird, wie angegeben, wiederum auf Chlorkalium verarbeitet. (Patentbl. **18.** 299. DRP. 91 906. 4/7. 96.)

George Craig, Glasgow, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat aus solches enthaltenden Salzmischungen.* Die Salzmischungen, wie solche z. B. durch Umsetzung von Kali- oder Natronsalpeter mit Ammoniumsulfat erhalten werden, werden mit starker Ammoniaklsg. ausgelaugt, wobei das Ammoniumnitrat in Lsg. geht. Aus der Lsg. wird das benutzte Ammoniak abgesaugt, welches wieder zum Auslaugen benutzt wird, bis den Salzmischungen das Ammoniumnitrat entzogen ist. (Patentbl. **18.** 389. DRP. 92 172. 8/11. 96.)

Glas und Thonwaren. **Jean Baptiste Vernay**, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von hohlen oder massiven Glasgegenständen.* Die Formgebung der hohlen oder massiven Glasgegenstände erfolgt durch zwei im Kreise um flüssige Glasmasse herumgeführte Schablonen, die zur weiteren Formgebung des Glases während ihrer Rotation um die eigene Achse gedreht werden können. Bei Hohlgläsern findet überdies noch Einführung von Preſsluft statt. (Patentbl. **18.** 309. DRP. 90 882. 24/6. 96.)

G. Klakow, Berlin, *Trockenverfahren für Steine, Thonwaren oder dgl.* Die Trockenluft wird, in Luftkompressoren bis auf 240° erhitzt, unter einem Druck von 5—6 Atm. in ein Röhrensystem geleitet, welches in den Trockenkammern bis dicht an die zu trocknenden Steine herangeführt ist, u. durch enge Öffnungen der Röhren unmittelbar gegen, bezw. zwischen die in den Trockenkammern befindlichen Steine gepreſst, deren Feuchtigkeit von der komprimierten Trockenluft begierig aufgesogen wird. (Patentbl. **18.** 406. DRP. 91 733. 14/2. 96.)

Deutsche Thonröhren- und Chamotte-Fabrik, Münsterberg, Schlesien, *Verfahren und Einrichtung zum Rauhen der Oberfläche von Thonröhren.* Dieses Verfahren besteht darin, daſs auf der Röhre vor dem Brennen durch Längseinschnitte Rippen gebildet werden, die man nach dem Brennen abschlägt. (Patentbl. **18.** 407. DRP. 91 735. 17/9. 96.)

Abfälle. S. J. **Arnheim**, Berlin, *Fäkalien-Verbrennungsofen.* (DRP. 91 790. 8/10. 96.)

S. J. **Arnheim**, Berlin, *Ofen zur Verbrennung von festen und flüssigen Abfallstoffen.* (DRP. 91 923. 23/7. 96.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **A. K. Huntington**, London, *Darstellung von Cyanwasserstoffsäure.* Ein Gemisch von annähernd gleichen Mengen Acetylen und Stickstoff wird in einem Kolben durch einen elektrischen Funken zur Entzündung gebracht und die Verbrennungsprodd. behufs Absorption der gebildeten Blaus. durch Alkalilauge geleitet. Die Nebenprod. der Reaktion, Wasserstoff und Kohlenoxyd, werden als Heizgase verwendet. (EP. 14 855. 6/8. 95.)

John Finlay, Johannesburg, Südafrikanische Republik, *Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden.* Ein Gemisch aus ungefähr gleichen Teilen Kohle, Alkali oder Erdalkali (am besten Bariumcarbonat) wird in einer Retorte auf 1000° erhitzt u. dabei der Einw. von Stickstoff u. schwefliger S. ausgesetzt. Nach dem Auslaugen des entstandenen Bariumcyanids, -rhodanids u. -hydroxyds leitet man durch die Lsg. einen Strom Luft, der vorher glühende Kohlen passiert hat. Hierdurch werden die Bariumverbb. als Carbonate gefällt, Cyanwasserstoff entweicht mit dem Stickstoff der Luft u. kann in Natronlauge aufgefangen werden. (Patentbl. **18**. 303. DRP. 91 893. 8/10. 95.)

E. Bronnert, Mühlhausen, *Herstellung von Lösungen von Tetranitrocellulose.* Zur Herstellung alkoh. Lsgg. von Tetranitrocellulose, die an u. für sich in A. unl. ist, wird dem A. Chlorcalcium oder eine ähnlich wirkende Substanz zugesetzt. Das so erhaltene Pyroxylinkollodium ist schwach entflammbar und der spontanen Zers. oder der Explosion durch Erschütterungen nicht unterworfen. (AmP. 573 132. 15/12. 96.)

Paul Becker, Moskau, *Verfahren zur Darstellung der naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzole.* Die Kombinierung der Diazonitrobenzole mit der Naphtalinsulfos. gemäfs dem durch Pat. 81 039 (vgl. C. **96**. II. 224, bezw. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 665), bezw. 92 237 (vgl. nachstehend) geschützten Verf. zur Gewinnung beständiger Diazoverbb. läfst sich nach neueren Verss. in einfacherer Weise u. unter Erzielung gröfserer Ausbeuten in der Weise ausführen, dafs man entweder die Diazosalzlsg. in die verd. Schm. der Naphtalinsulfos. einträgt oder die Diazotierung des Nitranilins u. Kombinierung mit der Naphtalinsulfos. direkt in der Schm. vornimmt. (Patentbl. **18**. 302. DRP. 89 998. 10/9. 95.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i/Els., *Verfahren zur Darstellung von naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzolen.* Im Gegensatz zu den nicht nitrierten Diazoverbb. liefert das p-Nitrodiazobenzol mit der α-Naphtalinsulfos. das äufserst beständige α-naphtalinsulfos. Diazonitrobenzol. Die Beständigkeit desselben ist eine derartige, dafs man es aus W., A., Chlf., Bzl. bei einer Temperatur von ca. 50° umkrystallisieren kann. Die durch Krystallisation aus W. erhaltenen gelben Krystalle schmelzen unter Zers. bei 130—131°. Dieselbe Beständigkeit zeigen die entsprechenden Salze der isomeren Nitrodiazobenzole. (Patentbl. **18**. 303. DRP. 92 237. 11/12. 94. — II. Zus.-Pat. zu 81 039. 8/3. 94.; vgl. C. **96**. 224, bezw. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 665 u. I. Zus.-Pat. 86 367; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 460 u. vorstehend.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Vanillin durch Elektrolyse.* Als Anodenfl. wird eine Isoeugenolsalzlsg. (am besten ein Alkalisalz) und als Kathodenfl. irgend eine gut leitende, alkal. reagierende Fl. (am besten Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder -carbonat) verwendet. Nach der Elektrolyse wird die Anodenfl. angesäuert und ausgeäthert u. dem Ä. das Vanillin durch Bisulfit entzogen. (Patentbl. **18**. 321. DRP. 92 007. 17/1. 95.)

Gustav Pum, Graz, *Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Eugenol.* Eugenol oder eugenolhaltige Substanzen (Nelkenöl) werden in alkal. Lsg. mit Quecksilberoxyd (gelbes oder rotes) oder Quecksilberoxydhydrat erhitzt. Die Ausbeute an Vanillin beträgt ca. 23%. (Patentbl. **18**. 395. DRP. 92 466. 12/9. 95.)

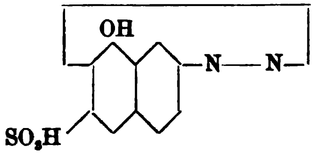
Société anonyme de l'Institut Raoul Pictet, Freiburg, Schweiz, *Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Formaldehyd für Desinfektionszwecke.* Auf dem im Hauptpatent geschützten App. wird ein mit W. oder Formaldehydlsg. zu füllender Behälter angeordnet, welcher mit Hahn, Abflufsrohr mit Schauloch u. Druckcylinder versehen ist. Man läfst während des Durchleitens des heifsen Gas- oder Luftstromes durch den polymeren Formaldehyd aus diesem Behälter etwas W. oder Formaldehydlsg. zutropfen, um eine für die Desinfektion wirksamere Mischung von Formaldehyd u. Wasserdampf zu erhalten. (Patentbl. **18.** 327. DRP. 91396. 18/3. 96. — Zus.-Pat. zu 88314. 25/1. 96.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 890.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Homologen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolons.* Die Homologen des 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolons, insbesondere das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-, p- und o-Tolyl-2,3-dimethyl-, p- und o-Tolyl-2-äthyl-3-methylpyrazolon, werden zuerst mittels Salpetrigs. in die Nitrosoderivate verwandelt u. diese dann reduziert. Die so erhältlichen Homologen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolons besitzen eine allmählich ansteigende und andauernde, zugleich aber auch starke therapeutische Wirkung. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 92009. 19/6. 96.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd.* Der p-Dimethylamidobenzaldehyd wird in schwefelsaurer Lsg. mit Salpeters. bei niedriger Temperatur nitriert. Der m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd ist in Bzl., Ä. u. A. ll. und krystallisiert aus letzterem in derben gelben Nadeln; F. 102—103°. Er soll für die Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 92010. 20/6. 96.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Trennung der Dehydrothio-p-toluidinvon der Primulinsulfosäure.* Das Verf. zieht Nutzen aus der Thatsache, dafs in der Technik nicht die Basen des geschwefelten p-Toluidins, sondern meist nur deren Sulfoss. verwendet werden, u. beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Ammoniumsalze der Sulfoss. des Dehydrothio-p-toluidins und der Primulinbase. Hiernach wird das beim Verschmelzen des p-Toluidins mit Schwefel entstehende Basengemisch direkt (bei mäfsiger Temperatur) sulfuriert und das Sulfurierungsprod. in W. unter Zusatz von Ammoniak heifs gel.; beim Erkalten der Lsg. krystallisiert fast quantitativ das Ammoniumsalz der Dehydrothio-p-toluidinsulfos. aus, während das der Primulinsulfos. in Lsg. bleibt und ausgesalzen werden mufs. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 92011. 11/8. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diamidonaphtolsulfosäuren.* Beim Behandeln von Diazonaphtolsulfoss. mit Alkalien tritt unter gleichzeitiger B. gefärbter Produkte eine reguläre Kuppelung ein, indem der Diazorest in das Mol. der Naphtolsulfos. eingreift, so dafs beispielsweise bei der Amidonaphtolsulfos. G ein Farbstoff entsteht, der wahrscheinlich die nebenstehende Konstitution besitzt. Behandelt man diese vollkommen wertlosen Farbstoffe mit Reduktionsmitteln, so erhält man als einziges Reaktionsprod. einheitliche Verbb., die sich als Diamidonaphtolmono-, bezw. disulfoss. erwiesen. Diese Darstellungsweise wurde bisher unter Verwendung der γ-Amidonaphtolmonosulfos. u. α_1-α_4-Amidonaphtoldisulfos. H ausgeführt. Die neuen Diamidonaphtolmono-, bezw. -disulfoss. dienen zur Darst. von Farbstoffen, speziell nach Überführung in die entsprechenden Derivate des Naphtochinons. (Patentbl. **18.** 336. DRP. 92012. 12/8. 96.)



Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäure aus α-Nitronaphtalin und schwefligsauren Salzen.* Die α_1-Naphtylamin-β_1-α_2-disulfos. entsteht beim Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit Natriumbisulfitlsg., enthaltend etwa 20% SO_2, auf etwa 100° C. Die als Nebenprod. hierbei entstehende Naphthions. bleibt beim Auflösen des Reaktionsprod. in wenig W. nach dem Ansäuern mit Salzs. ungel. zurück. Die neue S. bildet ein sll. Natronsalz und soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 92082. 27/4. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Das durch Patent 91 503 geschützte Verf. zur Darst. aromatischer Aldehyde durch Oxydation von aromatischen Benzylanilinbasen mittels saurer Oxydationsmittel unter gleichzeitiger Spaltung der hierbei sich bildenden Benzylidenverbb. in Anilinbasis und Aldehyd läfst sich dahin abändern, dafs man die Oxydation in Acetonlsg. mit alkal. oder neutralen Oxydationsmitteln (Manganaten und Permanganaten der Alkal. und Erdalk.) ausführt und die entstehende Benzylidenverb. in einer besonderen Operation mit verd. Mineralss. in Aldehyd und Basis spaltet. (Patentbl. **18.** 322. DRP. 92 084. 1/7. 96. — Zus.-Pat. zu 91 503. 14/5. 96.; vgl. C. **97.** I. 1007.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe mit β-Naphtoltrisulfosäuren.* Im Gegensatz zu den übrigen Naphtolsulfoss. vereinigen sich die β-Naphtoltrisulfoss. in mineralsaurer oder neutraler Lsg. mit Tetrazoverbb. nicht zu Azofarbstoffen, sondern zu swl. β-naphtoltrisulfosauren Tetrazodiphenylderivaten. In diesen ist die Reaktionsfähigkeit der Tetrazoverbb. noch ungeschwächt erhalten, indem die Salze in alkal. Lsg. mit beliebigen Komponenten sofort zu Azofarbstoffen zusammentreten. Die Salze können infolge ihrer Beständigkeit in fester Form in den Handel gebracht werden u. in der Färberei u. Druckerei zur Erzeugung von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 372. DRP. 92 169. 21/4. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von m-Diamidonaphtolsulfosäuren.* Die in der Patentschrift 89 061 (vgl. C. **97.** I. 144 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 1026) und deren Zus. 90 905 und 90 906 (vgl. C. **97.** I. 1080 u. 1109) beschriebenen m-Naphtylendiaminsulfoss. tauschen in der Alkalischmelze eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus, ohne hierbei Ammoniak abzuspalten. Es entstehen bei Verwendung von Naphtylendiaminmonosulfoss. m-Diamidonaphtole, bei Verwendung von Naphtylendiamindisulfoss. m-Diamidonaphtolsulfoss. Infolge der Metastellung der beiden Amidogruppen in einem Kern lassen sie sich im Gegensatz zu den Diamidonaphtolsulfoss. des Pat. 86 448 (vgl. C. **96.** II. 224 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 461) diazotieren. Dieselbe wertvolle Eigenschaft besitzen die mit diesen neuen Produkten dargest. Azofarbstoffe. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92 239. 23/7. 96.)

A. Classen, Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd.* Stärke und stärkeähnliche Substanzen, Dextrin, Gummiarten, Pektinstoffe u. a., bezw. die sie enthaltenden Algen u. Flechten werden mit Formaldehyd (oder Trioxymethylen) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, ev. unter Druck, in Rk. gebracht u. die entstandenen Formaldehydverbb. nach dem Trocknen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur von überschüssigem Formaldehyd durch Auskochen mit W. oder Behandeln im Dampfstrome oder Behandeln mit verdünntem Natriumbisulfit befreit. Es entstehen so bestimmte und beständige Verbb. Die Formaldehydverbb. der Stärke (Formalinstärke) u. des Dextrins (Formalindextrin) sind in kaltem und heifsem W. unl. amorphe Pulver und können einer Temperatur von 180°, ohne dafs Zers. eintritt, ausgesetzt werden. Durch verdünnte SS. u. Alkal. werden sie allmählich in ihre Bestandteile gespalten. Vermutlich besteht die Formalinstärke aus 1 Mol. Stärke und 1 Mol. Formaldehyd und das Formalindextrin aus 3 Mol. Dextrin und 2 Mol. Formaldehyd. Die Formaldehydverbb. sollen an Stelle des freien Formaldehyds als konservierende und antiseptische Mittel Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92 259. 27/3. 96.)

Emil Fischer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung alkylierter Harnsäuren.* Bei der Alkylierung der Harns. (bezw. alkylierter Harnss.) auf nassem Wege ist es nicht nötig, dieselbe in Alkal. völlig zu lösen; man kann dafür auch die festen harnsauren (bezw. alkylharnsauren) Salze mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge W. benutzen. An Stelle der Alkal. lassen sich ferner die Salze schwacher anorganischer Säuren (Kohlens., Bors., Phosphors.) oder organischer SS. (Essigs.) verwenden, und auch hier genügt es, die Harns. (bezw. deren Alkylderivate) in der Flüssigkeit zu suspendieren. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92 310. 14/8. 96. — Zus.-Pat. zu 91 811. 22/3. 96.; vgl. C. **97.** II. 157.)

Schlufs der Redaktion: den 26. Juli 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 7. 18. August.

Apparate.

H. Tryller, *Eine neue Laboratoriumsturbine*. Die neue Turbine (Figg. 46 u. 47) unterscheidet sich von der RABE'schen im wesentlichen darin, dafs die Kraftentfaltung nicht durch den Stofs des W. gegen ein Schaufelrad, sondern durch Reibung desselben an einer Scheibe von Drahtnetz bewirkt wird. — Der Hohlraum der Dose *A* (Höhe: 5 mm, Durchmesser: 100 mm) wird fast vollständig von einer doppelten Lage gewöhnlichen Eisendrahtnetzes ausgefüllt, die auf der Welle *C* befestigt und mit dieser leicht drehbar ist. Das an der Peripherie tangential zuströmende W. mufs, um das als Ausflufs dienende Rohr *D* zu erreichen, spiralförmige Bahnen beschreiben, bis es mehrere, in der Nähe der Axe befindliche Öffnungen erreicht, die ihm den

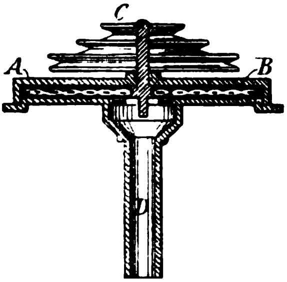


Fig. 46.

Fig. 47.

Durchtritt nach *D* gestatten. — Der neue App., den man mit Hilfe des Ablaufrohres leicht befestigen kann, besitzt nach Angabe des Vf.'s vor der RABE'schen Turbine folgende Vorzüge: Gleichmäfsiger und nahezu geräuschloser Gang, leichte Regulierbarkeit der Umlaufsgeschwindigkeit, geringerer Wasserverbrauch. — Bezugsquelle ist die Firma M. KÄHLER & MARTINI, Berlin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1729—31. 26/7. [12/7.*] Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) STELZNER.

Harry C. Jones, *Ein einfacher wirksamer Siedepunktsapparat für hoch und niedrig siedende Lösungsmittel* (Fig. 46). Ein Hauptnachteil der bisher angewandten Siedeapp. ist es, dafs die Strahlung von der Thermometerkugel nicht genügend verhindert wird. Dieser Umstand hat bei der Siedepunktsmethode wegen der gröfseren Temperaturdifferenz gegen die Umgebung stärkeren Einflufs, als bei der Gefrierpunktsmethode. Ein fernerer Übelstand der meisten App. ist, dafs die kondensierte Fl., welche geringere Temperatur hat als die Lsg., immer in die Lsg. zurücktropft und die Lsg. abkühlt. Beide Übelstände werden durch Anwendung des oben und unten offenen Platincylinders *P* vermieden, welcher in die den Boden des Siedegefäfses *A* bedeckenden Glasperlen gesteckt wird. Über die Glasperlen kommen durchbohrte und gezackte Stücke von Platinblech u. Platindraht. Das Thermometer *T* ist durch einen Kork befestigt, der Kühler *C* durch den Kork A_1. Das Siede-

gefäfs *A* wird mit einem $1^1/_2$ cm dicken, aus Asbestpapier hergestellten Mantel *m* umgeben. Es steht auf dem Asbestring *R*, der von dem eisernen Dreifuls *S* getragen wird. Die Flamme des Bunsenbrenners *B* wird durch den Konus *J* geschützt. In den Hals von *A* ist ein Glasstopfen eingeschliffen, den man nach Entfernung des Korkstopfens mit dem Thermometer u. des Kühler benutzt, um durch Wägung die Mengen des Lösungsmittels u. des gel. Stoffes festzustellen, ohne eine Verflüchtigung des Lösungsmittels befürchten zu müssen. Die mit dem App. angestellten Molekulargewichtsbestimmungen ergeben für gleiches Lösungsmittel und gleichen gel. Stoff nahe übereinstimmende Zahlen. In Anilin zeigen Triphenylmethan u. Diphenylamin nahezu das theoretische Molekulargewicht. In Anisol zeigen Acetanilid u. Anthracen zu grofse Molekulargewichte. In Bzl. hat Naphtalin ein etwas zu grofses, in Ä. das theoretische Molekulargewicht. (Amer. Chem. J. **19**. 581—97. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

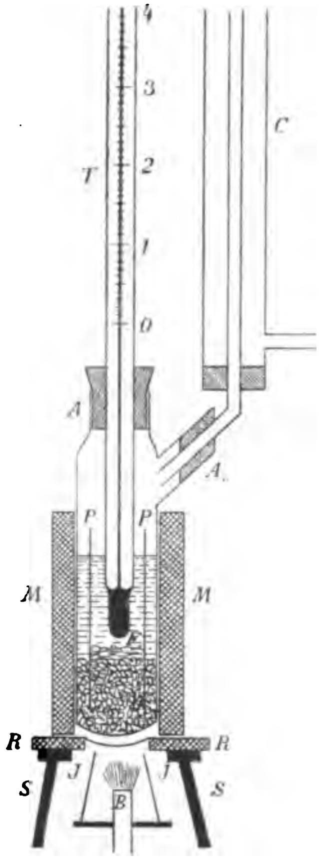


Fig. 48.

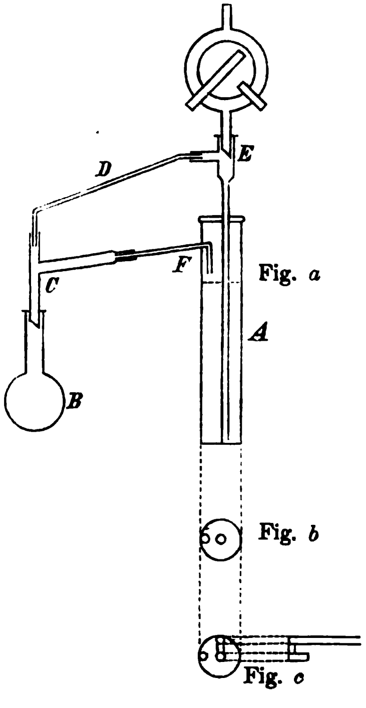


Fig. 49.

Emil Diepolder, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Der in Fig. 49 wiedergegebene App. soll zum selbstthätigen Extrahieren von Fll. mittels beliebiger Agenzien dienen u. dürfte vor dem von SCHWARZ (Z. anal. Ch. **23**. 368; C. **84**. 737) vorgeschlagenen einige Vorzüge besitzen; seine Konstruktion ist aus der Zeichnung ohne weiteres er-

sichtlich. — In dem Cylinder *A* befindet sich die zu extrahierende Fl.; in *B* wird das Extraktionsmittel zum Sieden erhitzt; die Dämpfe desselben gehen durch *C* und *D* u. werden im Kugelkühler kondensiert; verflüssigt fliefsen sie durch *E* bis auf den Boden von *A* und steigen dann als Tropfen in die Höhe, um schliefslich durch *F* nach *B* zurück zu gelangen. — Ist das Extraktionsmittel schwerer als W., so läfst man, während *F* bis zum Boden von *A* verlängert wird, *E* nur eben in die Fl. eintauchen. — In II. ist der Grundrifs des Extraktionsgefäfses *A* mit zentraler Anordnung des Einleitungsrohres *E*, in III. dessen seitliche Anordnung gegeben, wobei *E* in letzterem Falle unten U-förmig gebogen ist. — Die Konstruktion gemäfs III. ermöglicht die gleichzeitige Anwendung eines WITT'schen Rührers, um eine innige Durchmischung der beiden Fll. zu erzielen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1797—98. 26/7. [5/7.] Regensburg.) STELZNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

John Hall Gladstone u. **Walter Hibbert**, *Die Molekularrefraktion gel. Salze und Säuren. Teil II.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **67**. 831; C. **95**. II. 336. 557.) Es wurde für mehrere Salze die in wss. Lsg. beobachtete Molekularrefraktion mit der Molekularrefraktion der festen Salze verglichen. Bei den zweiaxigen Krystallen wurde als Brechungsindex das Mittel der Brechungsindizes nach den drei Elastizitätsaxen angesehen; bei den einaxigen wurde das Mittel gebildet, indem nach POPE der Brechungsindex des ordentlichen Strahles doppelt, der des aufserordentlichen einmal eingesetzt wurde. Der Vergleich wurde angestellt am *Natriumnitrat*, *Berylliumsulfat*, *Nickelsulfat*, *Kalium-* u. *Ammoniumdihydrogenphosphat*, *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Calcium-*, *Strontium-* und *Bariumformat*, *Bariumchlorid*, *Kaliumnitrat*, *Kupfer-*, *Magnesium-*, *Ferro-* u. *Nickelsulfat* u. *Kaliumdichromat*. Die Molekularrefraktionen der festen u. gel. Salze sind fast gleich. Die Abweichungen liegen meist um $\pm 1\%$. Namentlich ist bei den Sulfaten grofse Übereinstimmung der Brechungsindizes vorhanden. Da von den untersuchten Salzen viele krystallwasserhaltig sind, bestätigt sich, dafs das Krystallwasser denselben Brechungsindex wie das fl. W. hat, nämlich 6,0 für die Linie D. Auch ergiebt sich, dafs die Berechnung der mittleren Brechungsindizes für doppeltbrechende ein- und zweiaxige Krystalle richtig ist.

Es wurden ferner die Brechungsindizes von Lsgg. gewisser Substanzen in W. und in anderen Fll. verglichen. Aufser in W. wurden untersucht: Salzs. in Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Caprylalkohol, in Äthyläther und in Amyläther, ferner Lithiumchlorid in Äthyl- und Propylalkohol, Ferrichlorid in Äthylalkohol und Essigäther, Kupferchlorid, Kobaltchlorid, Kaliumjodid, Ammoniumjodid und Kaliumrhodanid in Äthylalkohol, Salpeters. in Amylnitrat und Nitrobenzol. Die Resultate werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Bei Salzs. nimmt für Lsgg. in W. und in AA. die Molekularrefraktion mit steigender Verd. zu, für Lsgg. in Äthyläther u. Amyläther ab. Die Abnahme des Brechungsindex ist vermutlich auf die Ggw. des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs zurückzuführen, von dem W. am meisten enthält, die AA, um so weniger, je höher ihr Molekulargewicht ist, u. die Äther gar nichts. (J. Chem. Soc. London 822—33. Juli.) BODLÄNDER.

Meyer Wildermann, *Dalton's Gesetz in Lösungen (Molekulardepression von Gemischen zweier Nichtelektrolyten).* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 89.) Dafs die Gefrierpunktserniedrigung einer Lsg. von zwei Nichtelektrolyten gleich der Summe der Erniedrigungen ist, welche jeder von den gel. Körpern für sich hervorgerufen hätte, wird theoretisch aus dem Prinzip der Vermehrung der Entropie abgeleitet. Experimentell bewiesen wird der Satz durch Bestimmung der Gefrierpunkts-

erniedrigungen wss. Lsgg. von Harnstoff und Resorcin, Harnstoff und Rohrzucker, Harnstoff und Dextrose und Harnstoff und A. (J. Chem. Soc. London **71**. 743 bis 755. Juli.) BODLÄNDER.

Ernst Cohen, *Über die Erklärung der Abweichungen in dem Verlauf chemischer Reaktionen in Lösungen.* Die Schnelligkeit der Inversion von Rohrzucker kann nach OSTWALD (J. pr. Chem. **31**. 315) ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$K = \frac{1}{t}\ l.\ \frac{A}{A-x} \quad (1.),$$

wo t die Zeitdauer der Rk., A die Menge des anfangs vorhandenen Zuckers, x die Menge des in der Zeit t invertierten Zuckers bedeutet. Von diesem normalen Reaktionsverlauf finden jedoch beträchtliche Abweichungen statt. So ist für $A = 40\%$, $R = 29{,}16$, dagegen nur 19,15 für $A = 4\%$. Die Ursache dieser Abweichungen von der Gleichung (1.) liegt darin, daſs in derselben das Vol. des Zuckers nicht in Rechnung gezogen ist. Bei gleicher Säuremenge ist aber offenbar der Raum, in welchem Zucker und HCl-Moleküle aufeinandertreffen, in einer 40%igen Zuckerlsg. kleiner als in einer 20%igen, also die Inversionsgeschwindigkeit gröſser. Es verhalten sich:

$$k_{40} : k_{20} = \frac{1}{100-b_{40}} : \frac{1}{100-b_{20}} \quad (2.)$$

(b_{40} und b_{20} = Volume von 40 g, resp. 20 g Zucker in Lsg.). Die von OSTWALD gefundenen Werte für k_{40} und k_{20} in diese Gleichung eingesetzt, ergiebt die experimentelle Bestätigung derselben, welche Vf. durch eine Reihe weiterer Bestimmungen vervollständigt. Schreibt man die Gleichung (2.) allgemeiner:

$$k_p : k_q = \frac{C_p}{100-b_p} : \frac{C_q}{100-b_q} \quad (3.)$$

(C_p und C_q = Konzentration der S.), so läſst sich daraus ableiten, wie groſs bei verschiedenem Zuckergehalt die Säurekonzentration sein muſs, damit die Inversionsgeschwindigkeiten gleich werden. Bei 25 und $12^1/_2$% Zuckergehalt ergiebt sich:

$$C_{12.5} : C_{25} = \frac{100 - b_{12.5}}{100 - 2b_{12.5}}$$

was durch das Experiment wiederum bestätigt wurde. — Setzt man in Gleichung (3.) $C_p = C_q$, und für p und q willkürliche Werte, d. h. invertierte man bei irgend einer Temperatur, z. B. 20- und 10%ige Zuckerlsgg. mit gleichen Säuremengen, so muſs, wie groſs man diese letzteren auch nimmt, der Wert $\frac{k_{20}}{k_{10}}$ ein konstanter (in diesem Falle 1,10) sein.

Vf. prüfte diese Rk. unter Anwendung von $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$, $^1/_{64}$ und $^1/_{128}$ Normal-Salzsäure und fand die Richtigkeit der Gleichung bestätigt. (Maandbl. Natuurw. **21**. 47—53. Mai 1897. Amsterdam.) MUHLERT.

G. Magnanini und **G. Malagnini**, *Über die thermische Leitfähigkeit der roten Dämpfe.* Vff. prüfen in eigenem Apparate die thermische Leitfähigkeit des *Stickstoffdioxyds*, vergleichen dieselbe mit den Leitfähigkeiten der Luft, des CO_2, des Sauerstoffes u. des Wasserstoffes u. finden sie in Übereinstimmung mit der thermochemischen Gleichung:

$$2NO_2 = N_2O_4 + 129\ K.$$

Mit Rücksicht auf die von WINKELMANN gefundenen Werte K für Wasserstoff und Luft berechneten Vff. die absolute thermische Leitfähigkeit des Stickstoffdioxyds, bezogen auf Millimeter, Milligramm, Sekunden und Centesimalgrade bei 150°, einer Temperatur, in der dieses Gas vollständig dissoziiert ist, zu:

$$K_{150°} = 0,0033.$$

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 6. II. 22—25. 4/7.) FROMM.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. VII. Mitteilung. Über die Molekulargröfse anorganischer Salze.* Vf. hat eine gröfsere Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen anorganischer Salze — und zwar vorwiegend von Halogenverbb. — in *Pyridin*, *Piperidin*, *Methyl-* und *Äthylsulfid* und in *Benzonitril* ausführen lassen.

Zunächst hat **P. Ferchland** einige Additionsverbb. dargestellt, welche anorgan. Halogenide mit Piperidin bilden. Dieselben entsprechen den in wss. Lsg. entstehenden Hydraten:

Chlorsilberpiperidin, AgCl + 2 Pip., Nadeln, unbeständig. — *Bromsilberpiperidin*, AgBr + 2 Pip., wie die Cl-Verb. — *Jodsilberpiperidin*, AgJ + 1 Pip., beständiger. *Silbernitratpiperidin*, $AgNO_3$ + 5 Pip. $AgNO_3$ l. sich in k. Piperidin sehr reichlich. Bei —10° scheiden sich büschelförmig angeordnete Krystallnadeln ab. Zerfliefsen bei gewöhnlicher Temperatur. — *Quecksilberchlorid-* u. *-jodid* werden durch Piperidin schnell reduziert. — *Kupferchlorür* wird von Piperidin bei Luftabschlufs farblos gel.; die Lsg. färbt sich bei Zutritt von Luft sofort grün.

Kupfersulfatpiperidin, $CuSO_4$ + 3 Pip. Weifses $CuSO_4$ geht beim Kochen mit Piperidin in eine unl. blaue, krystallinische M. über. — *Kadmiumchloridpiperidin*, $CdCl_2$ + 2 Pip., kleine Nadeln, in h. Piperidin sehr schwer l. — *Kadmiumbromidpiperidin*, $CdBr_2$ + 3 Pip. Nadeln. Verlieren an der Luft Piperidin. — *Kadmiumjodidpiperidin*, CdJ_2 + 2 Pip., prismatische Nadeln, an der Luft beständig. — *Magnesiumchlorid* bildet keine Verb. mit Piperidin.

Chlorzinkpiperidin, $ZnCl_2$ + 2 Pip. An der Luft beständige Nadeln. — *Kobaltchlorürpiperidin*. $CoCl_2$ löst sich in Piperidin zu einer blauen Fl. Das Additionsprod. konnte nicht isoliert werden. *Nickelchlorür* verbindet sich nicht mit Piperidin.

Molekulargewichtsbestimmungen in Piperidin. Das Piperidin wurde mit Ätzkali von W. und CO_2 befreit, mit Natrium erwärmt und schliefslich über Natrium destilliert. Kp_{755}. 104,5—105° (Faden im Dampf). Die Bestimmungen wurden durch Beobachtung der Siedepunktserhöhung ausgeführt. Die Konstante von Piperidin wurde mit Anthracen und Diphenylamin zu 28,42° gefunden.

Verbindung	Gefunden M	Berechnet M
AgCl	340,73[1])	2 AgCl = 286,06
AgBr	435,55	2 AgBr = 374,87
AgJ	471,82	2 AgJ = 468,40
$AgNO_3$	188,88[1])	$AgNO_3$ = 169,61
$CdBr_2$	301,81	$CdBr_2$ = 271,22
CdJ_2	365,21	CdJ_2 = 364,88
$ZnCl_2$	150,47	$ZnCl_2$ = 135,62
$CoCl_2$	145,17	$CoCl_2$ = 129,34

Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin von **M. Schmujlow**. Das Pyridin wurde unter Zusatz von 2% konz. HCl destilliert, das Destillat mit Kali

[1]) Die Silberverbb. polymerisieren sich mit wachsender Konzentration stark.

entwässert, wiederum destilliert, über Pottasche getrocknet und fraktioniert. Kp. = 114—115°. Die Konstante wurde mit Diphenylamin zu 30,07 ermittelt.

Verbindung	Gefunden M	Berechnet M
CuCl	120,4	CuCl = 98,55
CuBr	148,44	CuBr = 142,99
$CuCl_2$	138,32	$CuCl_2$ = 133,92
$Cu_2(CN)_2$	179,02	$Cu_2(CN)_2$ = 178,32
HgJ_2	308,00	HgJ_2 = 452,88
$Hg(CN)_2$	215,58	$Hg(CN)_2$ = 251,76
$Pb(NO_3)_2$	352,07	$Pb(NO_3)_2$ = 330,35
$FeCl_2$	110,10	$FeCl_2$ = 126,62
$FeCl_3$	147,43	$FeCl_3$ = 161,99
$ZnCl_2$	136,70	$ZnCl_2$ = 135,62
$ZnBr_2$	209,09	$ZnBr_2$ = 224,40
$SnCl_2$	202,89	$SnCl_2$ = 187,09
$SnBr_2$	268,35	$SnBr_2$ = 278,32
CdJ_2	348,34	CdJ_2 = 364,72
$AgNO_3$	165,42	$AgNO_3$ = 169,55
$CoCl_2$	126,79	$CoCl_2$ = 129,34
$CoBr_2$	211,23	$CoBr_2$ = 218,12
$AlCl_3$	126,9	$AlCl_3$ = 133,15

Dargestellt wurde *Bleinitratpyridin* von der Zus. $Pb(NO_3)_2 + 3Py$.

Molekulargewichtsbestimmungen in Methylsulfid von **A. Maiborn.** Die Konstante des Methylsulfids wurde mit Diphenylamin zu 18,5° ermittelt.

Verbindung	Gefunden M	Berechnet M
$ZnBr_2$	218	$ZnBr_2$ = 225
$ZnCl_2$	128	$ZnCl_2$ = 136
ZnJ_2	313	ZnJ_2 = 319
$CuCl_2$	126,5	$CuCl_2$ = 134
CuCl	135; 119	CuCl = 98,5; Cu_2Cl_2 = 197
CuBr	139	CuBr = 143,5
HgJ_2	462	HgJ_2 = 454
$HgCl_2$	249	$HgCl_2$ = 271
$HgCH_3Cl$	250	$HgCH_3Cl$ = 251
$HgCH_3J$	332	$HgCH_3J$ = 342
CdJ_2	356	CdJ_2 = 366

Dargestellt wurden folgende Additionsprodukte: *Kupferchlorürmethylsulfid*, $(CuCl)_2S(CH_3)_2$, farblose Tafeln, und *Kadmiumjodidmethylsulfid*, $CdJ_2(CH_3)_2S$.

Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylsulfid von **M. Stephani.** Konstante des Äthylsulfids: 32,3.

Verbindung	Gefunden M	Berechnet M
CuCl	141; 136	CuCl = 99; Cu_2Cl_2 = 198
CuBr	220; 226	CuBr = 142,9; Cu_2Br_2 = 285,9
$SnCl_2$	176	$SnCl_2$ = 189
$SnBr_2$	257	$SnBr_2$ = 278
CdJ_2	369	CdJ_2 = 364,8
$HgCl_2$	279	$HgCl_2$ = 271
$HgBr_2$	352	$HgBr_2$ = 360
HgJ_2	457	HgJ_2 = 454
$HgCH_3Cl$	255	$HgCH_3Cl$ = 251
$HgCH_3J$	342	$HgCH_3J$ = 342

Von Additionsverbb. wurde dargestellt *Quecksilberjodidäthylsulfid*, $HgJ_2(C_2H_5)_2S$, sehr unbeständig.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzonitril von **M. Stephani.** Konstante des Benzonitrils: 36,5°.

Verbindung	Gefunden M	Berechnet M
$HgCl_2$	238; 300	$HgCl_2$ = 271
HgJ_2	474	HgJ_2 = 454
$AgNO_3$	176	$AgNO_3$ = 170

Zusammenfassung der Resultate. Im allgemeinen scheinen die zur Unters. herangezogenen organischen Lösungsmittel ein weniger ausgedehntes Lösungsvermögen zu haben, als W., da sich dasselbe nur in sehr beschränktem Maſse auf die Salze der Alkalien und Erdalkalien erstreckt; andererseits werden wiederum in W. unl. Salze aufgelöst, wie die Haloidsalze von Cu, Ag etc., welche im festen Zustande polymerisiert sind. In bezug auf das Lösungsproblem läſst sich aus den gewonnenen Ergebnissen schlieſsen, daſs das Lösungsvermögen des Wassers der schwefel- u. stickstoffhaltigen Substanzen für anorganische Metallsalze durch die Ggw. von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff in den Molekülen der betreffenden Verbb. bedingt wird, daſs ferner die Bildung der Hydrate, resp. hydratähnlichen Additionsprodd. der Salze in ursächlichem Zusammenhange stehen muſs mit dem Lösungsvermögen der Lösungsmittel. Da in bestimmten organischen Lsgg. hydratähnliche Additionsprodd. von Lösungsmittel und Metallsalz als beständige Verbb. gel. sind, so kann man in wss. Lsgg. auch bestimmte Hydrate annehmen; bei der elektrolytischen Dissociation entstehen dann nicht Metallionen, sondern „ionisierte Metallwasserradikale". — Vf. erörtert darauf die Verwendbarkeit der verschiedenen Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung und weist besonders auf das Pyridin als hervorragend verwendbar hin. Die oben tabellarisch mitgeteilten Bestimmungen — bei welchen Referent unter „Gefunden M" stets die Mittelwerte aus einer oder mehreren Versuchsreihen eingesetzt hat — ergeben, daſs sich aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen die normalen Molekulargewichte, meist mit geringen Abweichungen, berechnen; elektrolytische Dissociation der Salze findet in den benutzten Lösungsmitteln offenbar kaum statt, u. die Bildung von Additionsprodd. ist auf das Resultat nur von untergeordnetem Einfluſs. Hervorzuheben sind die Resultate bei Salzen von bisher zweifelhafter Molekulargröſse. Für Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, für Eisenchlorür, sowie auch für Kobaltchlorür und -bromür ergaben sich die monomolekularen Formeln. Dasselbe gilt für Sn- und Pb-Verbb. — Für die Salze des einwertigen Kupfers ergiebt sich im allgemeinen die einfache Molekulargröſse CuX als normal; die einzelnen Salze zeigen aber in verschiedenem Grade die Tendenz, sich zu Doppelmolekülen zu polymerisieren; von den untersuchten Salzen ist diese Eigenschaft beim Bromür am schwächsten, beim Chlorür schon viel stärker ausgeprägt: das Cyanür tritt überhaupt nur als Doppelmolekül auf. Vf. ist der Ansicht, daſs diese Polymerisation nicht durch gegenseitige Bindung der Metallatome bedingt wird, sondern, daſs die dimolekularen Verbb. nach dem Schema $Cu\langle{}^{\cdot Cl}_{Cl\cdot}\rangle Cu$ zu formulieren sind. Noch gröſsere Neigung zur Polymerisation in Lsg. zeigen die Silberhalogenverbb., wie folgende Zahlen beweisen:

	$AgCl$ = 132	$AgBr$ = 187	AgJ = 234
	$(AgCl)_2$ = 286	$(AgBr)_2$ = 374	$(AgJ)_2$ = 468
	$(AgCl)_3$ = 429	$(AgBr)_3$ = 561	$(AgJ)_3$ = 702
Gef. Molekulargewicht	328—360	438—442	462—480.

(Z. anorg. Ch. **15**. 1—41. 15/7. [24/5.] Zürich. Univ.) Meyer.

G. Ampola und **C. Rimatori**, *Über das kryoskopische Verhalten phenols.* Vff. verwenden o-Nitrophenol als kryoskopisches Lösungsmitt form, Toluol, Veratrol, p-Xylol, Pyridin, Anilin, Phenol, Thymol, Is Trimethylcarbinol, Benzylalkohol, Isobuttersäure und Essigsäure u. fin das Nitrophenol ähnlich dem Phenol verhält. Alle Substanzen, mit SS., geben in Nitrophenolen normale Werte, welche mit der Konzen Da die latente Schmelzwärme des Nitrophenols nicht bekannt ist, bere molekulare Erniedrigung des o-Nitrophenols aus den beobachteten We zu 74,37. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6.** II. 31—33. 4/7.)

Horace T. Brown u. **Spencer U. Pickering**, *Über die Wärme welche die Änderung des Drehungsvermögens von frisch bereiteten Lös Kohlehydrate begleiten, nebst einigen Bemerkungen über die Ursachen der* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 169.) Nachzutragen auch die Lösungswärmen mehrerer Kohlehydrate gelegentlich dieser Unt wurden. Dieselben betragen, bezogen auf ein Grammmolekül der angewa freien oder wasserhaltigen Substanz, für *Dextrose* (Hydrat) —4746 (Hydrat) —3654 cal., *Lävulose* (krystallwasserfrei) —1895 cal., wenn Lsg. der beständigen β-Lävulose ist, *Milchzucker* (Hydrat) —4147 cal —954 cal. — Für *Acetaldehyd* ist die Hydratationswärme, bezogen au molekül der wasserfreien Substanz 4598 cal. und die Bildungswärme d verb. aus wss. Ammoniak und nicht hydratisiertem Aldehyd 5617 cal Aldehyd zu W., so findet eine nach 4 Min. beendete Wärmeentw. stat Hydratation herrührt u. auf Zusatz von Ammoniak eine kleinere, erst beendete Wärmeentw., die von der Umwandlung des hydratisierten Al Ammoniakverb. herrührt. Setzt man Aldehyd zu wss. Ammoniak, kürzerer Zeit als einer Minute die gröfsere Wärmeentw., und darauf in kleinere Wärmeentw. Daraus geht hervor, dafs Ammoniak sich mit sierten Aldehyd verbindet, und dafs die Hydratisierung nicht eine Fol der B. der Ammoniakverb. sein kann. Die Hydratisierungsdauer wir die Ggw. des Ammoniaks von 4 auf weniger als 1 Min. herabgesetzt, die basische Natur des Ammoniaks zurückzuführen. Die Hydratisieru Umwandlung der Aldehydgruppe in die Aldehydrolgruppe wird bei durch Alkalien ebenso beschleunigt, wie die Aufhebung der Multirot Zuckern, und das spricht dafür, dafs bei diesen die Multirotation au Umwandlung zurückzuführen ist. (J. Chem. Soc. London **71.** 756—83. J

Horace T. Brown und **Spencer U. Pickering**, *Über die Ther Hydrolyse von Kohlehydraten. I. Die Hydrolyse von Stärke durch veg tierische Diastase. II. Die Hydrolyse von Rohrzucker durch Inverta* Soc. London **71.** 785—95. Juli. — C. **97.** II. 169.) I

Meyer Wilderman, *Experimentelle Bestätigung der van't Hoff'sch in sehr verdünnten Lösungen* (*Gesetz der Molekulardepression*). (J. Ch don **71.** 796—804. Juli. — C. **97.** II. 250.) I

E. P. Perman, **W. Ramsay** u. **J. Rose-Innes**, *Ein Versuch, die Verhältnisse des Äthyloxyds zu bestimmen.* Nach der Methode von für den Dampf des *Äthyläthers* bei Temperaturen zwischen 100 u. 200° Drucken die Schallgeschwindigkeit bestimmt. Die Schallgeschwindig ergab sich aus der Schwingungszahl n eines Glasstabes, durch desse Ton hervorgerufen wurde, und der Wellenlänge λ, die durch die E Häufchen Kiesels., die sich in dem Dampf befanden, gemessen wurde

von 1 g des Dampfes v ergab sich nach der von RAMSAY u. YOUNG (Z. physik. Ch. **1**. 237. 433; C. **87**. 710. 1307) festgestellten Beziehung zwischen Volum, Druck und Temperatur. $\frac{V^2}{v}$, die adiabatische Elastizität, ist eine nahezu lineare Funktion der Temperatur. Diese Resultate werden mathematisch diskutiert. Es wurde auch die Schallgeschwindigkeit im fl. Ä. bei wechselnden Temperaturen und Drucken experimentell bestimmt. Auch hier ist die adiabatische Elastizität eine lineare Funktion der Temperatur. (Z. physik. Ch. **23**. 385—408. 23/7.) BODLÄNDER.

E. Baur, *Bestimmung der Affinitätsgröfsen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren.* Die Leitfähigkeiten von *Nitrourethan*, *Nitroharnstoff* und *Amidotetrazol* in wss. Legg. wurden bei 0, 10, 20, 30 und 40° gemessen, die des *Benzolsulfonitramins* bei 0°. Letztere Verb. ist so stark dissociiert, dafs sich für sie keine konstante K berechnen läfst. Auch für die Natriumsalze der vier Verbb. wurden die Leitfähigkeiten bestimmt. Es betragen die Werte von 100 K:

	0°	10°	20°	30°	40°
Nitroharnstoff. .	0,00388	0,00555	0,00700	—	—
Nitromethan . .	0,0303	0,0385	0,0483	0,0571	0,0644
Amidotetrazol. .	0,0000312	0,0000416	0,0000573	0,0000744	0,0000914.

Die Werte von K nehmen mit steigender Temperatur stärker zu als bei den Sauerstoffss. Vielleicht zeigt sich hier ein Weg, aus der Änderung der K mit der Temperatur darauf zu schliefsen, ob ein Säurewasserstoffatom an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden ist. Nach der Formel von VAN'T HOFF wurden aus der Änderung der Werte von K mit der Temperatur für die drei Verbb. die Dissociationswärmen berechnet. (Z. physik. Ch. **23**. 409—16. 23/7. Lab. d. kgl. bayr. Akad. d. Wissenschaften.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril.* Bei Temperaturen oberhalb 18,5° zerfällt ein aus *Bernsteinsäurenitril* u. W. bestehendes System in zwei fl. Schichten, eine Lsg. von Bernsteinsäurenitril in W. und eine Lsg. von W. in Bernsteinsäurenitril. Setzt man bei konstanter Temperatur oberhalb 18,5° steigende Mengen Nitril zu W., so erhält man zunächst ungesättigte Legg. von Nitril in W., bei weiterem Zusatz eine Schichtenbildung, wobei die wss. Schicht um so mehr zurücktritt, je mehr Nitril zugesetzt wird. Von einem bestimmten Verhältnis Nitril zu W. verschwindet die Lsg. in W., u. es bleibt nur die Lsg. von W. in Nitril. Diese löst bei steigendem Zusatz immer mehr Nitril auf, bis bei einer bestimmten Konzentration neben ihr festes Nitril auftritt. Erwärmt man das aus zwei Schichten bestehende System auf 55,5°, so gehen die beiden Schichten in eine einzige über. Bei 42° haben beide Schichten gleiches D. Unterhalb 42° ist die Lsg. von Nitril in W. leichter als die andere Schicht; oberhalb 42° ist sie schwerer. Diese Verhältnisse im System W. und Nitril werden vom kryohydratischen Punkt an durch eine Kurve in der Ebene dargestellt.

Während in dem System W. u. Nitril nur bei 18,5° festes Nitril neben zwei fl. Schichten existenzfähig ist, besteht ein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen auch bei höheren Temperaturen, wenn Chlornatrium im System vorhanden ist. Das Chlornatrium verteilt sich zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten, so dafs die Lsg. von Nitril in W. mehr aufnimmt, als die Lsg. von W. in Nitril. Bei 29° sind die beiden Schichten für Kochsalz gesättigt, u. es treten hier neben einander auf festes Nitril, festes Kochsalz u. die beiden Schichten. Bei höherer Temperatur als 29° verschwindet das feste Nitril und vermehrt die relative Menge der Lsg. von W. in Nitril auf Kosten der nitrilärmeren Schicht. Der Nitrilgehalt der nitrilreicheren Schicht nimmt

bei steigender Temperatur schnell ab, ihr Chlornatriumgehalt nimmt schnell zu. Dagegen ändert sich die Zusammensetzung der nitrilärmeren Schicht nur wenig. Bei 145,5° (oberhalb des Kp. der Lsgg.) gehen beide Schichten in einander über; es besteht also oberhalb dieser Temperatur nur eine fl. Schicht neben festem Chlornatrium. — Die Versuchsergebnisse werden aufser durch Tabellen durch Kurven erläutert. In der Ebene liefsen sich die Gleichgewichte im System W., Chlornatrium und Nitril durch zwei Kurven darstellen, aus deren einer die Moleküle Nitril auf 100 Mol. Nitril u. W. bei wechselnder Temperatur abzulesen sind, während die andere die Moleküle Chlornatrium auf 100 Mol. Chlornatrium u. W. bei wechselnder Temperatur ergiebt. Beide Kurven zusammen ergeben ein Bild aller Verhältnisse. Eine zweite graphische Darstellung erfolgte in einem Prisma. In einem gleichseitigen Dreieck ist bei konstanter Temperatur die Anzahl Moleküle W., Chlornatrium u. Nitril auf 100 Mol. Nitril durch die Lage eines Punktes innerhalb des Dreiecks gegeben. Senkrecht auf diesem Dreieck steht die Temperaturaxe. Die Grenzflächen des Prismas enthalten also die Lsgg. aus zwei Komponenten, während alle Lsgg. aus drei Komponenten durch Punkte innerhalb des Prismas repräsentiert sind. (Z. physik. Ch. **23**. 417—41. 23/7. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf komplexe anorganische Verbindungen.* Auf Grund der Gleichgewichtsgesetze diskutiert der Vf. die Beobachtungsergebnisse von FRIEDHEIM u. MOZKIN (Z. anorg. Ch. **6**. 273; C. **94**. II. 19) über die Salze, die sich beim Einengen einer Lsg. von Kaliumdichromat u. Arsens. ausscheiden. Das Salz $(K_2Cr_2O_7)_2 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ ist, entgegen der Anschauung von FRIEDHEIM, als ein echtes Doppelsalz aufzufassen, aber als ein solches, welches sich im Umwandlungsintervall befindet, also nur in Ggw. eines Überschusses einer Komponente, des As_2O_5, aus Lsgg. krystallisieren kann. Engt man Lsgg. des Doppelsalzes bei konstanter Temperatur ein, so scheidet sich zuerst Dichromat, $K_2Cr_2O_7$ aus, darauf, nachdem die Konzentration des Arsenpentoxyds einen gewissen Wert erreicht hat, das Doppelsalz $(K_2Cr_2O_7)_2 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$. Die Lsg. ist mit beiden Salzen gesättigt, behält also nach der Phasenregel unveränderte Konzentration, u. die B. des Doppelsalzes erfolgt auf Kosten des festen Kaliumdichromats, welches allmählich aufgezehrt wird. Ist es verschwunden, so wirkt das gelöste Arsenpentoxyd wasserentziehend auf das Doppelsalz $(K_2Cr_2O_7)_2 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$, so dafs dieses in sein Anhydrid, $(K_2Cr_2O_7)_2 \cdot As_2O_5$, übergeht. Die Lsg. verliert bei weiterer Wasserentziehung kein W., sondern nur das Hydrat des Doppelsalzes, so dafs die Menge und Zus. der Lsg. unverändert bleibt. Nachdem das Hydrat verschwunden ist, scheidet sich nur das Anhydrid ab, wodurch in der Lsg. das Verhältnis der Arsensäure zum Dichromat wieder zunimmt, bis neben dem Anhydrid sich feste Arsens. ausscheidet. Zur Symbolisierung von Sättigungsgleichgewichten schlägt der Vf. eine Schreibweise vor, die durch folgende Beispiele erläutert wird. Die Formel: S_{NaCl} bei 0° = $NaCl \cdot 9{,}103\,H_2O$ bedeutet: Eine bei 0° mit Chlornatrium gesättigte Lsg. enthält auf 1 Mol. Chlornatrium 9,103 Mol. W. $S_{CuCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2KCl\, +\, CuCl_2 . KCl\, +\, KCl}$ bei 92° = $100\,H_2O \cdot 15{,}5\,CuCl_2 \cdot 25{,}1\,KCl$ bedeutet: Eine bei 92° mit den Doppelsalzen $CuCl_2 \cdot 2H_2O \cdot 2KCl$ und $CuCl_2 \cdot KCl$, sowie mit Chlorkalium gesättigte Lsg. enthält auf 100 Mol. W. 15,5 Mol. Kupferchlorid und 25,1 Mol. Chlorkalium. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1804—9. 26/7. Wilmersdorf bei Berlin. Lab. von VAN'T HOFF.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Notiz über uneinengbare Lösungen.* Als uneinengbare Lsgg. werden solche Lsgg. bezeichnet, die bei isothermer Wasserentziehung aus dem System weder an Menge, noch an Konzentration irgend eine Änderung erfahren, indem das W. von einem Bodenkörper abgegeben wird. Ein solcher Fall liegt z. B. bei Lsgg. vor, aus denen sich Eis ausgeschieden hat; bei deren Verdunstung bei konstanter Temperatur kann das W. nur aus dem Eis verdunsten, da die Lsg. kein W. ver-

lieren kann, ohne daſs die Konzentration und somit der Gefrierpunkt sich ändern. Ein anderes Beispiel bietet das im vorstehenden Referat besprochene Gleichgewicht zwischen dem Doppelsalz $(K_2Cr_2O_7)_2 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$, seinem Anhydrid und der Lsg. Auch andere Beispiele uneinengbarer Lsgg. werden aufgezählt. Es tritt bei ihnen immer ein Stoff nur in einer Phase (der Lsg.) auf, die sich an der Wasserentziehung gar nicht beteiligt. Die gesättigten uneinengbaren Lsgg. sind Punkte einer Kurve, welche zwei Umwandlungspunkte verschiedenen Grades miteinander verbindet, z. B. Tripelpunkte mit Quadrupelpunkten. Es giebt auch Fälle, in denen bei der Wasserentziehung die Menge der Lsg. vermehrt wird; diese gehören nicht zu den uneinengbaren Lsgg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1810—12. 26/7. Wilmersdorf bei Berlin. Lab. von VAN'T HOFF.) BODLÄNDER.

W. Vaubel, *Über die Dissociationswärme der Elementarmoleküle.* Vf. berechnet, ausgehend von einigen Hypothesen (u. a. der der Gleichheit der Materie und der gleichen Dichte derselben in den Elementen), aus den Differenzen der Wärmetönung, die sich beim Übergang von Elementen in verschiedene Oxyde ergeben, die Wärmemengen, die nötig sind, um diese Elemente aus dem Molekularzustand in den atomistischen überzuführen. Die so erhaltenen Zahlen, z. B.:

$Cu_2 = 2Cu$ —144 Cal.
$Hg_2 = 2Hg$ —446 Cal.
$N_2O_4 = 2NO$ —106 Cal.
$H_2 = 2H$ — 2,4 Cal.

stehen untereinander in dem Verhältnis der Atomgewichtszahlen. Sie stehen mit den von anderen Forschern (BOLTZMANN, E. WIEDEMANN, H. JAHN) auf anderen Wegen berechneten Zahlen z. Tl. in guter Übereinstimmung, z. Tl. weichen sie stark ab. — Die aus den Halogenverbb. ähnlich gewonnenen Zahlen zeigen nicht dieselbe Regelmäſsigkeit. (J. pr. Chem. [2.] **55.** 542—47. 12/7.) RASSOW.

Anorganische Chemie.

W. Hentschel, *Über die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1434; C. **97.** II. 175.) Die l. c. ausgesprochene Vermutung des Vf.'s, daſs ein Pentachlorstickstoff zu existieren scheine, hat sich nicht bestätigt unter den angegebenen Bedingungen entsteht lediglich *Trichlorstickstoff*, NCl_3; die mit höherem Chlorgehalt erhaltenen Prodd. sind Auflösungen von Cl in NCl_3 gewesen. — Die Analysen wurden ausgeführt teils durch Belichten einer abgewogenen Menge der Bzl.-Lsg. u. Messen des hierdurch in Freiheit gesetzten N (siehe den im Original S. 1793 abgebildeten App.), teils durch Bestimmung des Cl durch Glühen der Substanz mit Kalk oder Schütteln mit norm. NH_3-Lsg. und Zurücktitrieren mit H_2SO_4 (in letzterem Falle wurden immer nur $^7/_8$ der gewichtsanalytisch nachgewiesenen Cl-Menge gefunden). — Als wahrscheinlichsten Ausdruck der B. des NCl_3 aus NaClO und NH_4Cl giebt Vf. die folgende Gleichung:

$$2NH_3 \cdot HCl + 7NaOCl = NCl_3 + NaCl + NaNO_3 + 4H_2O.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1792—95. 26/7. [12/7.*] Privatlab. d. Vf.'s. Seiffersdorf.) STELZNER.

D. Tommasi, *Bemerkung zu der Abhandlung von R. Franchot: „Nascierender Wasserstoff“.* FRANCHOT hat in seiner Abhandlung (The Journ. of Physical Chem. **1.** 75; C. **97.** I. 151) nicht genügend berücksichtigt, daſs der Vf. schon früher (Traité théorique et pratique de l'electrochimie, 1877) darauf hingewiesen hat, daſs nascierender Wasserstoff nicht als allotrope Modifikation des Wasserstoffes angesehen werden dürfe

sondern als Wasserstoff vermehrt um die Wärmemenge, die bei seiner Entwickelung als Gas frei geworden wäre. BANCROFT bemerkt im Anschlufs an diese Notiz, dafs die Unterss. von FRANCHOT von den Verss. TOMMASI's ausgehen u. diese auf Grund der neueren Anschauungen deuten sollten. (The Journ. of Physical Chem. **1.** 555—56.)

BODLÄNDER.

F. Foerster, *Über die Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse.* Zur Gewinnung des Thalliums aus dem Flugstaub der Kiesöfen hat sich folgendes Verf. bewährt: 3 kg des Materials werden in einem Steintopf mit 8—10 l W. übergossen u. $^1/_2$ Stunde lang durch Einblasen von h. Wasserdampf ausgekocht. Die erhaltene klare braune Lsg. wird abgezogen, mit 2 kg Kochsalz verrührt u. das abgeschiedene Thalliumchlorür mit Kochsalzlsg. ausgewaschen. Dieses noch arsenhaltige Chlorür mufs zur Reinigung in Sulfat übergeführt und nochmals mit NaCl gefällt werden. Aus 3 kg Flugstaub erhält man so 30—50 g reines TlCl. — Das Chlorür wird nun mit dem doppelten der zur B. des neutralen Sulfats notwendigen Schwefelsäuremenge erhitzt, bis reichliche Säuredämpfe auftreten; eine gesättigte wss. Lsg. der erkalteten Masse wird dann der Elektrolyse unterworfen. Das elektrolytisch abgeschiedene Thallium bildet glänzende grofse Blätter u. Nadeln, welche die Neigung zeigen, nach der Anode hinüber zu wachsen. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, bedient sich Vf. der in Fig. 50 skizzierten Anordnung: *a* ist eine gläserne Krystallisierschale von 500 ccm Inhalt, auf deren Boden ein kleines Glasnäpfchen mit Siegellack befestigt ist. In diesem steht die ausgezogene Spitze des Glasstabes *b*, welcher in halber Höhe der Glasschale mehrfach hin und her gebogen ist, dann durch die Führung *c* hindurchgeht und ein OSTWALD'sches Flügelrad trägt, welches in üblicher Weise durch eine untergestellte Flamme gedreht wird. Durch die Bewegung des Rührers im Elektrolyten werden die von der unten befindlichen Kathoden nach der oberen Anode strebenden Thalliumteile am Hinüberwachsen verhindert. Die Kathode, ein aus dünnem Kupferblech bestehender, 4,5 cm breiter Ring von ca. 100 qcm Oberfläche befindet sich am Boden der Schale; der Zuleitungsdraht ist durch ein übergestreiftes Glasrohr geschützt. Als Anoden dienen zwei zu beiden Seiten des Rührers wagerecht angebrachte, 7—8 qcm grofse Platinbleche. Stromstärke 1,3—1,5 Amp. Spannung 3,5 Volt. Das nach etwa 3 Stunden abgeschiedene Metall wird schnell von der sauren Lauge befreit, mit W. übergossen, von der Kathode mit Glasspatel entfernt und unter Cyankalium zusammengeschmolzen. (Z. anorg. Ch. **15.** 71—74. 15/7. [30/4.] Dresden. Kgl. Sächs. Techn. Hochsch.) MEYER.

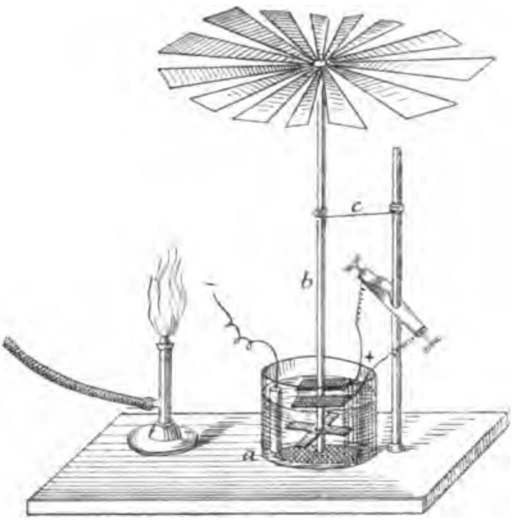


Fig. 50.

Waldron Shapleigh, *Über Lucium.* Indem Monazitsand genau nach den Vorschriften von BARRIÈRE (Chem. News **74.** 159; C. **96.** II. 886) behandelt wurde, erhielt der Vf. ein Präparat, welches das angebliche Lucium enthalten müfste, in

Wirklichkeit aber nur ein Gemisch von Oxyden der Yttritgruppe war (vgl. CROOKES, Chem. News **74**. 259; C. **97**. I. 9). Erhitzt man eine kalt gesättigte Lsg. von Yttriumsulfat in konz. Kaliumsulfat, so fällt ein Nd. von Yttriumsulfat, welches man auf diesem Wege roh von den Oxyden der Ceriumgruppe trennen kann. Die angebliche Fällung durch Natriumhyposulfit ist wahrscheinlich nur durch die Erhitzung der Lsg. der Sulfate bewirkt worden. (Journal of the Franklin Inst. Juli 1897; Chem. News **76**. 41. 23/7.) BODLÄNDER.

K. A. Hofmann, *Über Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure.* 20 g Uranylnitrat wurden mit 10 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig W. gel. und 100 ccm 7%ig. NH_3 zugegeben. Es fällt zunächst Ammonuranat aus, welches sich schliefslich in ein glänzendes, gelbes Krystallpulver verwandelt. Diese Verb. hat die Zus. $UO_6N_4H_{14}$ u. ist ihrem Verhalten nach $UO_4(NH_3OH)_2 \cdot 2NH_3$, d. h. das *sekundäre Hydroxylaminuranat*, verbunden mit $2NH_3$. Bei 70° entweicht NH_3, ebenso bei Digerieren mit W., während das sekundäre Hydroxylaminuranat zurückbleibt. Essigs. (2 Mol.) entzieht ebenfalls das NH_3; im Überschufs angewandt, bildet sich ein in gelben, glasglänzenden Prismen krystallisierendes Doppelsalz von Uranylacetat und Hydroxylaminacetat.

Uransaures Hydroxylamin bildet sich auch direkt aus Urans. u. Hydroxylamin, vermag aber unter keinen Bedingungen noch Hydroxylamin anzulagern, wie es NH_3 anlagert. Über die Stellung der NH_3-Moleküle gegenüber dem Uran läfst sich positives noch nicht aussagen. Bei der Annahme der Struktur $U\begin{cases}O_2\\ O\cdot NH_3\cdot NH_3OH\\ O\cdot NH_3\cdot NH_3OH\end{cases}$ im Sinne der BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln für die Kobaltiake könnte man erwarten, durch Wasserentziehung aus der Verb. Hydrazin zu erhalten. Dahin zielende Verss. ergaben jedoch kein Resultat. Von besonderem Interesse erscheint dem Vf. die beschriebene Verb. deshalb, weil sie nicht, wie bei den bekannten Metallammoniakverbb., das Schwermetall als basenbildendes, sondern als säurelieferndes Element enthält, während die Rolle des basischen Bestandteiles das Hydroxylamin übernimmt.

Die Fähigkeit, Hydroxylamin-Ammoniakverbb. zu liefern, kommt in noch hervorragenderem Mafse der Wolframs., Molybdäns. u. Chroms. zu, worüber demnächst berichtet werden soll. (Z. anorg. Ch. **15**. 75—80. 15/7. [12/5.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Paul Sabatier, *Über verschiedene basische Kupfersalze und über das braune Cuprihydrat.* I. Vf. schlägt vor, diejenigen basischen Salze, welche sich direkt aus den Oxyden oder deren Hydraten in Berührung mit einer Lsg. der entsprechenden Neutralsalze bilden „prinzipielle basische Salze“ (sels basiques principaux) zu nennen.

II. Die prinzipiellen basischen Kupfersalze, welche mit verd. Lsgg. bereitet sind, besitzen lufttrocken die folgende Zusammensetzung: Nitrat = $Cu(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$; Chlorid = $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$; Bromid = $CuBr_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$; Chlorat = $Cu(ClO_3)_2$, $3CuO \cdot 3H_2O$; Hyposulfat = $CuS_2O_6 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$; Sulfat = $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$; Acetat = $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$. — Aufser dem Acetat enthalten alle diese Salze 4 Atome Kupfer oder die zweiwertige Gruppe Cu_4O_3. Vf. mutmafst, dafs dieselbe Gruppierung im braunen Cuprihydrat existiert, welcher langsam durch freiwillige Entwässerung rasch bei 100° aus dem blauen Hydrat entsteht. Diesem Hydrat kommt die Formel $Cu(OH)_2 \cdot 3CuO$ oder $Cu_4O_3(OH)_2$ zu; es ist nicht mehr unmittelbar in NH_3 l. und verliert langsam weiter W.

III. Durch Einw. der entsprechenden Neutralsalzlsgg. auf das braune Hydrat entstehen alle die oben erwähnten prinzipiellen basischen Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 101—4. [12/7.*].) FROMM.

M. Guichard, *Über die Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff und über die Darstellung des reinen Molybdäns.* Wie Vf. früher gezeigt hat, wird Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff bei 300—470° zu MoO_2 reduziert (vgl. C. r. d. l'Acad. sciences **125**. 26; C. **97**. II. 407), ohne daſs die Oxyde Mo_2O_5 und Mo_5O_{12} entstehen. Wird bei höherer Temperatur (über 500°) gearbeitet, so entsteht metallisches Molybdän, nicht aber das Sesquioxyd, Mo_2O_3. Kleine Mengen reinen Molybdäns können so bei 600° in wenigen Stunden hergestellt werden. Nach seinen Verss. hält Vf. nur MoO_3 u. MoO_2 für die wasserfreien Oxyde des Molybdäns, die Oxyde Mo_3O_8, Mo_2O_5, Mo_5O_{12}, Mo_2O_3, dagegen für nicht definierte Verbb. und verspricht weitere Untersuchungen über diesen Punkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 105—6. [12/7.*].) Fromm.

R. F. Weinland und **K. Sommer**, *Über geschwefelte Arsenmolybdänate.* Es wurde untersucht die Einw. von Molybdäntrisulfid auf Lsgg. von Sulfarsenaten und die von Arsenpentasulfid auf solche von Sulfomolybdänaten, ferner diejenige von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate u. von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate.

I. Völlig geschwefelte Salze. Verb. $As_2S_5 \cdot 2MOS_3 \cdot 2Na_2S \cdot 14H_2O$, wahrscheinlich *Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat.* Aus der dunkelroten Lsg. von 1 Mol. MoS_3 in 1 Mol. Natriumsulfarsenat krystallisiert obiges Salz neben der Hälfte des angewandten Sulfarsenates aus. Es läfst sich so schwer rein darstellen. Besser erhält man es durch Eintragen von $1^1/_2$—2 Mol. MoS_3 in eine Lsg. von 1 Mol. Natriumsulfarsenat bei Wasserbadtemperatur. Es entsteht dabei ein rotbraunes, unl. Pulver. Aus dem Filtrat krystallisieren rote Nadeln des obigen Pyrosalzes, welche verrieben und durch Lösen in eiskaltem W. von dem beigemengten braunen Pulver befreit werden. Am leichtesten erhält man das Salz, indem man zur Lsg. von 1 Mol. MoS_3 in 1 Mol. Natriumsulfarsenat 1 Mol. Salicyls. fügt. Man filtriert u. fällt das Filtrat mit A. Der Nd. wird aus W. umkrystallisiert. Glänzende, dunkelgranatrote, sechsseitig prismatische Krystalle von rhombischem Habitus. Zers. sich allmählich an der Luft. Verliert bei 105° das Krystallwasser; mit Mineralss. wird unter H_2S-Entwicklung ein rotbraunes Sulfid gefällt. Mit Metallsalzen entstehen braune bis rote Fällungen. Ebenso wie aus MoS_3 und Natriumsulfarsenat entsteht das Salz auch umgekehrt aus As_2S_5 und Natriumsulfomolybdänat.

Verb. $As_2S_5 \cdot 2MoS_3 \cdot 2K_2S \cdot 8H_2O$, wahrscheinlich *Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat.* Die Darst. geschieht ganz analog wie beim Na-Salz, am besten nach dem Salicylsäureverf. Feine Nadeln, wie das Na-Salz. In W. sll. — Verb. $As_2S_5 \cdot 2MoS_3 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot 5H_2O$, wahrscheinlich *Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat*, erhalten am besten durch Vermischen einer konz. Lsg. von 1 Mol. Ammoniumpyrosulfarsenat mit einer solchen von 2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat u. allmählichen Zusatz von 4 Mol. Salicyls. unter Erwärmen. Man filtriert vom gebildeten rotbraunen Pulver ab u. fällt das Filtrat mit A. Die Fällung wird aus W. mit Zusatz von A. umkrystallisiert, Trocknen in NH_3-Atmosphäre. Aussehen u. Verhalten wie beim K-Salz.

Verb. $As_2S_5 \cdot 2MoS_3 \cdot 2BaS \cdot 14H_2O$, wahrscheinlich *Bariumpyrosulfarsensulfomolybdänat*, aus 2 Mol. Bariumsulfomolybdänat und 1 Mol. As_2S_5 erhalten; hierbei bilden sich leicht zugleich saurere Salze. Feine, rote Nadeln.

An MoS_3 reichere, den Arsenmolybdänsäureverbb. mit höherem MoO_3-Gehalt entsprechende Salze konnten wohlcharakterisiert nicht erhalten werden. Dagegen wurden durch Einw. von schwachen SS. auf die Pyrosulfarsensulfomolybdänate Metasulfarsensulfomolybdänate dargestellt, welche den von Friedheim beobachteten Arsenmolybdänaten der Formel $As_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot Me_2O$ entsprechen.

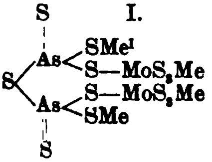
Natriummetasulfarsensulfomolybdänat, $AsS_3(MoS_3)Na \cdot 6H_2O$. Mineralss. zers. die Pyrosulfosalze vollständig unter Abscheidung von MoS_3; zerreibt man aber das Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat (1 Mol.) mit $1^1/_2$ Mol. Salicyls. unter Zusatz

von W. und erwärmt, so fällt A. aus der Lsg. einen amorphen, ziegelroten Nd., das obige Natriummetasalz. — *Kaliummetasulfarsensulfomolybdänat*, $AsS_3(MoS_3)K \cdot 4\,H_2O$, analog dem Na-Salz.

II. Schwefel und Sauerstoff enthaltende Salze. Durch Einw. von MoS_3 auf Sulfoxyarsenate konnten keine den beschriebenen beiden Reihen völlig geschwefelter Salze entsprechende O und S enthaltende Verbb. dargestellt werden; dagegen gelang dies durch Einw. von As_2S_5 auf Sulfoxymolybdänate.

Verb. $As_2Mo_2S_{10}O_2K_4 \cdot 6\,H_2O$, wahrscheinlich *Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat*, aus einer Lsg. von MoS_3 in KOH und Zusatz von As_2S_5 unter Kochen erhalten, bildet feine, gelbe, sechsseitige Nadeln; in W. ll. HCl fällt einen gelbbraunen Nd. Essigs. färbt die Lsg. dunkelrot. Außer diesem Salz wurde ein solches mit 10 Mol. H_2O beobachtet, als eine Lsg. von 2 Mol. Kaliumsulfomolybdänat mit 1 Mol. Dikaliumarsenat gekocht wurde. — Verb. $As_2Mo_2S_{10}O_2Na_4 \cdot 15\,H_2O$, wahrscheinlich *Natriumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat*, Darst., Aussehen und Verhalten entsprechen vollkommen denen des K-Salzes. — Verb. $As_2Mo_2S_{10}O_2Mg_2 \cdot 16\,H_2O$, wahrscheinlich *Magnesiumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat*, aus 2 Mol. Ammoniumsulfoxymolybdänat (aus Ammoniumsulfomolybdänat und MgO) und As_2S_5, feine, gelbe Nadeln, in W. sll. — Verb. $As_2Mo_2S_{10}O_2Ba_2 \cdot 12\,H_2O$, wahrscheinlich *Bariumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat*, durch Lösen von 1 Mol. As_2S_5 in einer Lsg. von 2 Mol. MoO_3 in 2 Mol. Bariumsulfhydrat. Gelbe, in W. ll. Nadeln.

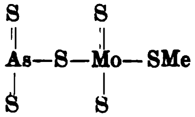
I.



II.

$2\,AsS_3Me \cdot Mo_2S_7Me_2$

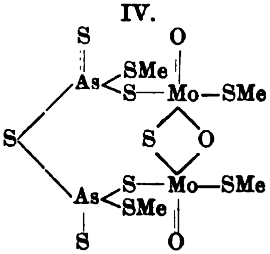
III.



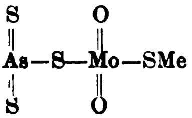
Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdänat, $AsS_3(MoO_2S)K \cdot 2^1/_2\,H_2O$. Dieses Salz entsteht bei der Darst. des Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänats (s. o.) als erstes Ausscheidungsprod. der Lsg. von 1 Mol. As_2S_5 in einer solchen von 2 Mol. MoO_3 in 4 Mol. KSH. Feines, orangerotes Pulver; zers. sich etwas beim Umkrystallisieren. Leicht l. in h. W. HCl fällt aus der Lsg. einen rotgelben Nd. Essigs. wirkt nicht ein. NH_4-, Ba-, Sr- und Ca-Salze geben sofort amorphe, in h. W. l. Ndd., Mg-, Mn- und Zn-Salze geben keine Fällung. — *Natriummetasulfarsensulfoxymolybdänat*, $AsS_3(MoO_2S)Na \cdot 5\,H_2O$, citronengelb; leichter l. in k. W., als das K-Salz.

Für die Konstitutionsfrage ergeben sich bei den völlig geschwefelten Pyrosalzen zwei Möglichkeiten: Die komplexe Formel I. und die Doppelsalzformel II. (Metasulfarsenat mit Pyrosulfomolybdänat).

IV.



V.



Die Eigenschaften dieser Klasse sprechen mehr für einen komplexen Charakter. — Die Metareihe, welche aus der Pyroreihe durch Austritt von 1 Mol. Metallmonosulfid (unter der Einw. der Salicyls.) entsteht, hat ausgesprochen komplexen Charakter. In Analogie mit FRIEDHEIM's Arsenmolybdänaten wird man den Metaverbb. die

Formel III. zuerteilen. Für die sauerstoffhaltigen Salze läfst Bildung u. Verhalten die Wahl zwischen Formel IV. und V. (Z. anorg. Ch. 15. 42—65. 15/7. [27/4.] München. Lab. für angewandte Chemie der Universität.) Meyer.

Organische Chemie.

C. Engler und **W. Wild**, *Über die sogenannte „Aktivierung" des Sauerstoffs und über Superoxydbildung.* Durch die Mitteilungen von Bach über die Rolle der Peroxyde bei den Prozessen der langsamen Oxydation veranlafst (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 951; C. **97**. I. 1196), veröffentlichen Vff. die Resultate ihrer Unterss. über die sogen. „Aktivierung", d. h. die Erscheinung, dafs bei der Oxydation einer Substanz durch den Sauerstoff der Luft auch solche gleichzeitig anwesende Körper energisch oxydiert werden, die für sich allein gegen freien, gasförmigen Sauerstoff beständig sind. Van't Hoff und Jorrissen fanden, dafs der langsam sich oxydierende Stoff ebensoviel O aktiviert, als er selbst aufnimmt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1707; C. **96**. II. 421 u. 964). Zur Erklärung dieser Erscheinung wird ein Zerfall des O-Moleküls in verschieden elektrisch geladene O-Atome angenommen. Vff. sind im Gegensatz hierzu bei ihren Unterss. zu einer Auffassung gelangt, die im wesentlichen mit der von Bach übereinstimmt, und die folgendermafsen formuliert wird: „Bei Autoxydationsprozessen werden nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbb. von der Form $\begin{matrix} R\cdot O \\ \vdots \\ R\cdot O \end{matrix}$ oder $\ddot{R}\!<\!\begin{matrix} O \\ \vdots \\ O \end{matrix}$ bilden. Diese Verbb. können wie das Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale Oxyde übergehen. Der „aktivierte" Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff. Die Thatsache, dafs schliefslich sowohl die autoxydable, wie die andere oxydierte Substanz gleichviel Sauerstoff aufgenommen haben, findet hierdurch eine sehr einfache Erklärung, indem die Superoxydverb. ein Sauerstoffatom behält und eins abgiebt."

Die Beweisführung schliefst sich zunächst an die von Jorrissen (l. c.) ausgeführten Verss. über die Oxydation des *Triäthylphosphins* an. Letzteres nimmt, wie genannter Autor feststellte, bei Abwesenheit von W. mehr O auf, als der B. von Triäthylphosphinoxyd entspricht, eine Thatsache, welche er durch weitergehende Oxydation durch aktiven O zu Diäthylphosphinsäureester erklären möchte. Nun wirkt aber, wie Vff. feststellen, Ozon auf reines Triäthylphosphinoxyd nicht ein, so dafs diese Erklärung hinfällig wird. — Vf. weisen ferner nach, dafs bei der Oxydation des Triäthylphosphins durch den Luftsauerstoff pro Molekül nicht ein Atom, sondern ein Molekül O aufgenommen wird. Dieses Resultat wurde sowohl durch volumetrische Messung des absorbierten Sauerstoffs, wie durch Bestimmung der Gewichtszunahme erhalten. Die volumetrische Messung wurde in dem in Fig. 51 skizzierten App. vorgenommen. In das ca. 300 ccm fassende Gefäfs *A* wurde das Triäthylphosphin im zugeschmolzenen Röhrchen durch den seitlichen Ansatz eingeführt. Dann wurde bei *b* evakuiert und trockene Luft eingelassen. *A* wird mit der graduierten Röhre durch Kautschuk verbunden. Nach Zertrümmerung des Röhrchens geht die Oxydation in *A* vor sich, nach deren Vollendung nur die Volumabnahme abgelesen zu werden braucht, um unter Berücksichtigung von Temperatur u. Druck die gesuchte O-Absorption berechnen zu können. Zur Bestimmung derselben aus der Gewichtszunahme diente der App. Fig. 52. *a* und *b* sind Schliffe, bei *c* wurde etwas verd. H_2SO_4 eingeführt, um verdampfendes Triäthylphosphin zurückzuhalten. *d* ist ein Chlorcalciumrohr. In beiden Versuchsreihen wurden 92—94% der für O_2 berechneten Menge absorbierten Sauerstoffs gefunden. Der Fehler dürfte sich durch

eine geringe, vor dem Vers. stattgefundene Oxydation des Triäthylphosphins erklären. Bei Anwesenheit von H_2O wird dagegen nur ein Atom O aufgenommen. — Vff. nehmen an, dafs bei der Oxydation zunächst in jedem Falle ein Superoxyd entsteht, welches bei Ggw. von W. unter O-Entw. zers. wird, bei Abwesenheit von W. dagegen sich polymerisiert und sich dann in Diäthylphosphinsäureäthylester umlagert. Das Oxydationsprod. des Triäthylphosphins erstarrt nämlich bei Eiskühlung zu langen Nadeln, welche sich von dem gewöhnlichen Triäthylphosphinoxyd dadurch unterscheiden, dafs sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Öl zerfliefsen, welches bei der Abkühlung auf —15° nicht wieder erstarrt. Superoxydrkk. geben weder die Krystalle, noch das Öl. Ein Öl mit allen charakteristischen Eigenschaften eines Superoxyds kann man dagegen erhalten, wenn man einen Ozonstrom auf durch Eis gekühltes Triäthylphosphin einwirken läfst.

Fig. 51.

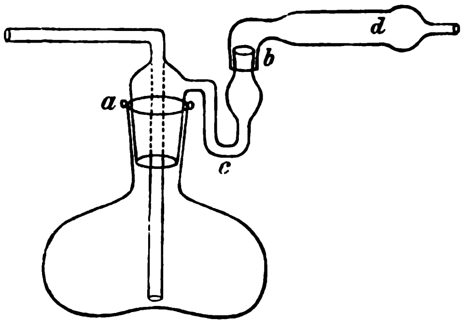


Fig. 52.

Ähnlich interpretieren Vff. die Sauerstoffaufnahme der Aldehyde im Anschlufs an die von ERLENMEYER aufgefundene Superoxydbildung aus Aldehyden bei Ggw. von Säureanhydriden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1959; C. **94**. II. 363). Hierbei werden, wie Vff. durch Titration feststellten, auf 2 Mol. Aldehyd stets 2 Mol. Superoxyd gebildet. Die Rk. verläuft dann folgendermafsen:

$$1.\quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}O\\ H\end{smallmatrix} \\ \\ C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}H\\ O\end{smallmatrix} \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix} \end{array} + \begin{array}{c} H\cdot O \\ | \\ H\cdot O \end{array}$$

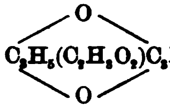
$$2.\quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O_2 = 2C_6H_5\cdot COOH + O_2.$$

Sind Säureanhydride zugegen, so wird die Rk. bei Phase 1. festgehalten, indem H_2O_2 mit dem Säureanhydrid sich zu Acylsuperoxyd umsetzt.

Bei Ggw. von W. verläuft die Rk. ganz ebenso, nur werden die Superoxyde dann mehr oder weniger schnell unter H_2O_2-B. zers. Hieraus erklärt sich auch die von Schönbein, Traube und anderen beobachtete Entstehung von H_2O_2 bei der Oxydation des Pb, Zn, Cu etc. Dasselbe gilt von der Autoxydation des Phosphors, bei welcher ebenfalls eine Superoxydbildung die Hauptrolle spielen dürfte. Auch die von V. Meyer beobachtete Erscheinung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2549; C. **97**. I. 15), daſs Wasserstoff und Kohlenoxyd von saurer $KMnO_4$-Lsg. unter Entw. einer bestimmten O-Menge absorbiert werden, ist vielleicht ebenfalls auf Superoxydbildung zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1669—81. 12/7. [29/6.].) Meyer.

De Forcrand und **Sully Thomas**, *Über die Bildung gemischter Hydrate des Acetylens und einiger anderer Gase.* Acetylen bildet bei niedriger Temperatur in Ggw. von W. gemischte Hydrate mit CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, CH_3J, $CHBr_3$, $C_2H_3Br\cdot Br_2$, CH_2Cl_2, $CH_3\cdot CCl_3$, CH_3J, welche sich bei etwas höherer Temperatur unter Aufbrausen zers. Wie Acetylen bilden auch Äthylen, SO_2 u. CO_2 mit den Halogenprodd. gemischte Hydrate. Das Studium dieser Hydrate wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 109—11. [12/7.*].) Fromm.

A. C. Geitel, *Über die Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen.* Vf. fand im Gegensatz zu früheren Unterss. (von Berthelot u. v. Seelig), daſs bei der Einw. von Essigs. auf Glycerin bei längerem Kochen und besonders, wenn nach Verlauf einiger Stunden einmal Essigs. und W. abdestilliert u. durch frischen Eg. ersetzt werden, sich nebeneinander *Triacetin*, *Diacetin* und *Monoacetin* bilden. Dabei bleibt ein Teil des Glycerins unverändert. In sehr geringer Menge entstehen ferner *Monoacetyldiglycerin* und *Triacetyldiglycerin*; Monoacetin liefert bei dem Versuch, es bei 30—40 mm Druck zu destillieren, *Diacetyldiglycid*. Alle Prodd. wurden durch ihre Ätherzahlen (vgl. Benedikt, Analyse der Fette u. Wachsarten) und ihr molekulares Lösungsvolum (Traube) charakterisiert u. durch ihre verschiedene Löslichkeit in Bzl., Ä. und W. getrennt. — *Triacetin*, $CH_2(OCOCH_3)\cdot CH(OCOCH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$. Farblose Fl.; $D^{15}{}_{15}$. 1,1606; Kp_{40}. 172—172,5°; molekulares Lösungsvolum, v_m. 180,3 gef., 179,0 ccm ber.; ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in W., 100 Tle. wss. Lsg. enthalten bei 15° 7,17 Tle. — *Diacetin*, $C_3H_5(OH)(OCOCH_3)_2$. Farblose, wenig hygroskopische Fl.; $D^{15}{}_{15}$. 1,1788 und 1,1769; Kp_{40}. 175—176° (Therm. i. Dampf); v_m. 141,7 ccm gef., 142,4 ccm ber.; ll. i. W. u. A., wl. in Ä., swl. in Bzl. — *Monoacetin*, $C_3H_5(OH)_2(OCOCH_3)$. Farblose, dicke Fl.; $D^{15}{}_{15}$. 1,2212; Kp_{3-4}. 130—132°; das Molekularvolum zeigt, daſs die Substanz nicht ganz rein ist (sie enthält noch etwas Monoacetyldiglycerin); ll. in W. u. A., swl. in Ä., fast unl. in Bzl. Wandelt sich beim Vers., es bei 40 mm Druck zu destillieren, in Diacetyldiglycid um. — *Monoacetyldiglycerin*, $C_3H_5(OH)_2\cdot O\cdot C_3H_5(C_2H_3O_2)OH$, bildet sich in sehr geringer Menge bei der Rk. zwischen Eg. u. Glycerin u. ist in den Anteilen, die aus W. am schwersten in Ä. übergehen. Farblose Fl.; D^{15}. 1,2323; v_m. 162,7 gef., 160 ccm ber.; ll. in W. u. A., swl. in Ä. — *Diacetyldiglycid*,



$D^{15}{}_{15}$. 1,2025. B. s. oben. Fl. Kp_{40}. 182—183°. — *Triacetyldiglycerin*, $C_3H_5(OCOCH_3)_2\cdot O\cdot C_3H_5(OCOCH_3)\cdot OH$. Läſst sich aus der wss. Lsg., die noch Monoacetin und Monoacetyldiglycerin enthält, durch Ä. am leichtesten isolieren. Farblose Fl.; D. 1,1912; Kp_{40}. 178—179°; molekulares Lösungsvolum, v_m. 232,0 ccm. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 417—29. 26/6. Gonda.) Rassow.

A. C. Geitel, *Über die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. Wasser.* Die B. der verschiedenen Acetine nebeneinander, die qualitativ nachgewiesen wurde (s. das vorstehende Ref.), läfst sich nicht quantitativ verfolgen, da man die Reaktionsprodd. nicht quantitativ trennen kann; um einen genaueren Einblick zu gewinnen, untersuchte Vf. die Zerlegung der Triglyceride durch verd. SS. u. Alkalien und berechnete die einzelnen Prodd. nach dem Gesetz der Massenwirkung. Die Rk. ist bimolekular u. verläuft nach folgenden Gleichungen (E = C_3H_5; Ac = ein Säurerest, z. B. $C_2H_3O_2$):

$$EAc_3 + ROH = EAc_2(OH) + RAc$$
$$EAc_2(OH) + ROH = EAc(OH)_2 + RAc$$
$$EAc(OH)_2 + ROH = E(OH)_3 + RAc.$$

Es bilden sich bei der Spaltung der Fette immer alle Glyceride neben Glycerin; dabei nimmt die Konzentration der Triglyceride stetig ab, die des Glycerins stetig zu. Vf. kommt ferner im Gegensatz zu Spaeth (Z. anal. Ch. **35**. 471; C. **96**. II. 726) zu der Ansicht, dafs das Ranzigwerden der Fette u. fetten Öle nicht auf einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, sondern hauptsächlich auf einer Zerlegung der Triglyceride durch W. beruht; begleitet durch Oxydationserscheinungen (Berthelot). (J. pr. Chem. [2.] **55**. 429—56. 26/6. Gonda.) Rassow.

K. Elbs u. K. Kratz, *Über die Elektrolyse der Trichloressigsäure.* Das Prod. der Elektrolyse der *Trichloressigsäure* hat sich entsprechend der früheren Vermutung (J. pr. Chem. [2.] **47**. 104; C. **93**. I. 296) als *Trichloressigsäuretrichlormethylester*, $CCl_3CO\cdot O\cdot CCl_3$, erwiesen. Man elektrolysiert am besten eine ziemlich konz. Lsg. der gemischten Na- u. Zinksalze. Farblose Krystalle, F. 34°; sie sind nicht trocken zu erhalten, sondern zersetzen sich schon in der Kälte mit W.:

$$CCl_3\cdot CO\cdot O\cdot CCl_3 + H_2O = CCl_3\cdot COOH + COCl_2 + HCl.$$

Ohne Zers. l. in Ä., Chlf., PAe. und Bzl. Man verwendet am besten die Lsg. in Ä. oder PAe. für die sonst sehr heftig verlaufenden Rkk. Mit wenig A. entsteht Trichloressigester und Chlorameisensäureester:

$$CCl_3\cdot CO_2\cdot CCl_3 + 2C_2H_5OH = CCl_3\cdot CO_2C_2H_5 + ClOCO\cdot C_2H_5 + 2HCl.$$

Ein Überschufs von A. in der Wärme liefert Kohlensäureester:

$$CCl_3\cdot CO_2\cdot CCl_3 + 3C_2H_5OH = CCl_3CO_2C_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + 3HCl.$$

Durch Anilin wird Diphenylharnstoff neben trichloressigsaurem Anilin und salzsaurem Anilin gebildet:

$$CCl_3\cdot CO_2\cdot CCl_3 + 6C_6H_5NH_2 + H_2O = CCl_3CO_2H\cdot NH_2C_6H_5 + CO(NHC_6H_5)_2 + 3C_6H_5NH_2\cdot HCl.$$

Analog verläuft die Einw. von p-Toluidin und α-Naphtylamin. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 502—5. 26/6. [April.] Giefsen.) Rassow.

Frank B. Kenrick, *Die racemische Umwandlung des Ammoniumdimalats.* Erhitzt man die monoklinen Krystalle des racemischen *sauren äpfelsauren Ammoniaks* auf etwa 75°, so findet teilweise Schmelzung und B. rhombischer Krystalle statt. Dies rührt davon her, dafs das racemische Salz bei dieser Temperatur in ein Gemisch der beiden aktiven Komponenten zerfällt:

$$2(i)(C_4H_5O_5\cdot NH_4\cdot H_2O) = (d)C_4H_5O_5\cdot NH_4 + (l)C_4H_5O_5\cdot NH_4 + 2H_2O.$$

Dilatometrisch ergab sich der Umwandlungspunkt zu etwa 72°; er wurde durch Ggw. eines Überschusses an linksdrehendem Salz nicht beeinflufst. Zusatz von in-

aktivem Salz müßte die Löslichkeit oberhalb des Umwandlungspunktes unverändert lassen, unterhalb desselben die Konzentration vergrößern. Ersteres trat ein, letzteres nur in sehr geringem Grade. Aus Filtraten, die oberhalb des Umwandlungspunktes aus Lsgg. gewonnen waren, die mit dem racemischen Salz und einem Überschuß des linksdrehenden Salzes gesättigt waren, schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur nur inaktive monokline Krystalle aus; dagegen bildeten sich die aktiven rechtwinkeligen Krystalle aus Lsgg., die unterhalb des Umwandlungspunktes mit dem Gemisch von inaktivem und aktivem Salz gesättigt waren. Das Ergebnis wurde durch die polarimetrische Unters. dieser Filtrate bestätigt, wobei die Drehung des aktiven Malats durch Zusatz von Ammoniummolybdat verstärkt wurde. Auch direkt gelang es, aus einer oberhalb der Umwandlungstemperatur bei 80—90° zur Krystallisation gebrachten Lsg. des inaktiven sauren Malats linksdrehende Krystalle zu isolieren. — Es wird eine Beschreibung des für die Löslichkeitsbestimmungen angewandten App. und eine graphische Darst. der Löslichkeit des Racemats und der aktiven Salze oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes gegeben. Ganz allgemein gilt, daß, so lange die Löslichkeit eines inaktiven Salzes größer ist, als die des entsprechenden racemischen Salzes, man sich unterhalb der Umwandlungstemperatur befindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1749—57. 26/7. Wilmersdorf bei Berlin. Lab. von VAN'T HOFF.) BODLÄNDER.

Ernst Kramer, *Untersuchung kärntnerischer Bienenhonige.* Dieselben hatten folgende Zus.:

	Wasser	Dextrose	Lävulose	Saccharose	Invertzucker	Nichtzucker
1.	17,05	43,35	34,50	0,70	78,35	4,40 %
2.	19,01	33,02	41,00	0,53	73,79	6,44 %.

(Chem.-Ztg. **21**. 204; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 60.) PROSKAUER.

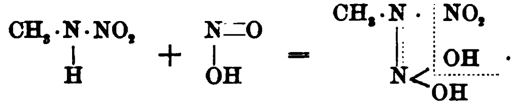
B. Rayman u. **O. Sulc**, *Inversion der Saccharose durch Wasser* (vgl. Z. physik. Ch. **21**. 481; C. **97**. I. 219). Noch einstündigem Kochen einer 20%ig. wss. Lsg. von reiner Saccharose im Glaskolben am Rückflußkühler auf einem Metalldrahtnetz sank die Drehung im 100 mm Rohr von +11,66° auf +5,94°, beim Erhitzen auf dem Wasserbade auf +6,82°. Im Platinkolben auf einer Asbestplatte sank sie in 25 Stunden von +13,25° auf —3,42°. Unter Druck ist die Inversion bei 100° kleiner, als ohne Druck. — Lävulose zers. sich schon bei 105° bedeutend u. liefert bei 120° Ameisens., Furfurol, Kohlens., Pyrolävulinsäure Huminkörper. — Dextrose gab bei 120° nur wenig Zersetzungsprodd., es entstand aber ein weniger optisch aktiver und reduzierender Körper, der nicht isoliert werden konnte. Bei höherer Temperatur trat stärkere Zers. ein, bei 180° wird fast die ganze Dextrose zers. Durch Amidoss. wird die Saccharose bei 100° nur unbedeutend, bei 105° unter Druck merklich invertiert. Die Zers. ist um so schwächer, je größer das Molekulargewicht der S. ist. (Rozpravy česke akad. **5**. [Klasse II.] 33; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 53.) PROSKAUER.

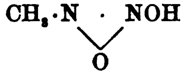
Jean Effront, *Über ein neues Kohlehydrat, das Carubin.* Vf. beschreibt eingehend die Gewinnung aus Johannisbrot u. Reinigung des *Carubins*, $C_6H_{10}O_5$, eine weiße, schwammige, leicht zerbrechliche M., welche mit W. u. normaler NaOH ein gelatinöses, durchsichtiges Prod. bildet. 3—4 g pro Liter W. geben eine Fl. von Sirupkonsistenz. In k. HCl l. das Carubin sich unter B. einer inaktiven, FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierenden Fl. Mit HNO_3 nach der KENT'schen Methode behandelt, entstehen nur Spuren von Mucins. Beim Behandeln mit w. HNO_3 entsteht Lävulins., mit Phloroglucin und HCl werden nur Spuren Furfurol gewonnen. Bei Einw. von verd. w. Mineralss. verwandelt das Carubin sich in eine rechtsdrehende,

vergärbare, Kupferlsg. stark reduzierende Substanz. — Das Carubin scheint sehr verbreitet zu sein. Vf. konnte es in der Gerste u. im Roggen nachweisen, wahrscheinlich befindet es sich auch im Bier. In gewissen Fällen kann das Carubin die Gelose als Nährmittel für Fermente ersetzen. Ein peptonisiertes Carubingelée wird in Ggw. einiger Fermente flüssig, bleibt bei anderen Fermenten gelatinös. Vielleicht kann diese Eigenschaft zur Charakterisierung gewisser Arten dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 38—40. [5/7.*].) HESSE.

J. Effront, *Über ein neues hydrolytisches Enzym, die „Carubinase“.* Das Carubin, das Kohlehydrat des Johannisbrotes (s. vorst. Ref.) wird aufser durch verd. SS. auch durch ein spezielles Enzym der Johannisbrotsamen, die *Carubinase*, zerlegt. Behandelt man einen Auszug der wachsenden Johannisbrotkeime mit dem fünffachen seines Volums an A., so erhält man einen stickstoffreichen Nd., welcher alle Eigenschaften des flüssigen Enzyms zeigt. Die Carubinase wirkt bereits energisch bei 40^0 am besten bei 45—50^0, sehr schwach bei 70^0 u. wird bei 80^0 zerstört. Das Enzym wirkt in neutraler Lsg. sehr schwach; 0,01—0,03$^0/_0$ Ameisensäure begünstigen seine Wirkung. Die Carubinase wirkt gleichzeitig verflüssigend und saccharifizierend. Im Moment der Verflüssigung enthält die Fl. nur Spuren von reduzierendem Zucker, welche sich unter Einw. des Enzyms vermehren. Das durch das Enzym verflüssigte Carubin wird zwar noch durch A. gefällt, ist aber rechtsdrehend und ll. in W. geworden. Der durch A. erhaltene Nd. wird durch schwache Mineralss. in einen eigenen Zucker, die Carubinose, zerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 116—18 [12/7.] Brüssel. Inst. des Fermentations.) FROMM.

A. P. N. Franchimont, *Beiträge zur Kenntnis der aliphatischen Nitramine.* Methylnitramin und KNO_2, in molekularen Mengen in W. zur Rk. gebracht, entwickeln zunächst unter Abscheidung von KNO_3 reichliche Mengen N. Wird nach Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbad schwach erhitzt, so resultieren als Hauptprodd. Methylalkohol und Dimethylnitramin in beiden Isomeren; daneben bildet sich etwas CO_2 und ein sehr flüchtiger Körper von starkem Isonitrilgeruch. Die Hauptrk. verläuft nach:



Methylnitramin und NO_2H addieren sich, das Additionsprod. spaltet sich in HNO_3 u. Diazomethylhydroxyd, welch' letzteres zum gröfseren Teil in N u. CH_3OH zerfällt, zum anderen Teil mit Methylnitramin unter B. der beiden Dimethylnitramine reagiert. Diese Erklärung ist weit einfacher, als die auf  für Methylnitramin gegründete.

Alle aliphatischen Nitramine geben in essigsaurer Lsg. mit α-Naphtylamin Anilin, Dimethylanilin, m-Phenylendiamin etc. u. Zn zusammengebracht, Farbstoffe, und zwar mit Anilin gelbe, mit α-Naphtylamin und Phenylendiamin rote, mit Dimethylamin grüne. Nitroharnstoff giebt ebensolche Farbrkk. Ob dieselben durch HNO_2 verursacht, ist zweifelhaft. Reduktion der Nitramine zu Nitrosaminen kann dieselben ebenfalls nicht bedingen, da Nitrosamine keine derartigen Farbrkk. geben. B. von Diazoniumsalzen ist mit Rücksicht auf das leichte Entstehen dieser Farben mit neutralen Nitraminen unwahrscheinlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 226 bis 228. [26/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

F. D. Chattaway u. **H. P. Stevens**, *Reduktion der Perthiocyanwasserstoffsäure.* Behandelt man *Perthiocyanwasserstoffsäure* mit Zinn und Salzs., so erhält man Schwefelkohlenstoff und Thioharnstoff in nahezu den nach der Gleichung:

$$H_2N_2C_2S_3 + 2H = CSN_2H_4 + CS_2$$

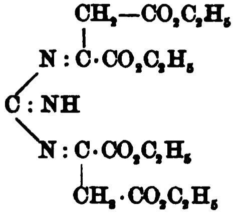
theoretischen Mengen. Daneben treten nur kleine Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlens. auf, die durch Hydrolyse der Perthiocyanwasserstoffs. nach der Gleichung:

$$H_2N_2C_2S_3 + 2H_2O = CSN_2H_4 + CO_2 + H_2S + S$$

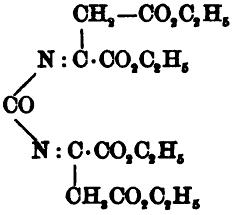
entstanden sind (vgl. J. Chem. Soc. London **71**. 607; C. **97**. I. 1092; II. 193). In minder glatter Weise erfolgt B. derselben Prodd. bei der Einw. von Stannochlorid und von Jodwasserstoffs. auf Perthiocyanwasserstoffs. In letzterem Fall entstehen daneben gelbe Nadeln, F. 118°, unl. in W., ll. in A. Dieselben Krystalle finden sich auch als Nebenprod. der Darst. von Perthiocyanwasserstoffs. Sie sind noch nicht genauer untersucht. Bei der Behandlung von Perthiocyanwasserstoffs. in W. mit Natriumamalgam findet zuerst Reduktion und nachher Spaltung der S. durch das Alkali statt. (J. Chem. Soc. London **71**. 833—37. Juli. St. BARTHOLOMEW's Hospital.) BODLÄNDER.

R. Müller, *Über die Kondensation von Guanidin und Harnstoff mit Oxalessigester.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluſs an die Arbeiten von BEHREND: Kondensation von Harnstoffen und Guanidin mit Acetessigester und von WARMINGTON (J. pr. Chem. [2.] **47**. 201; C. **93**. I. 642) mit Benzoylessigester wurde die Einw. auf

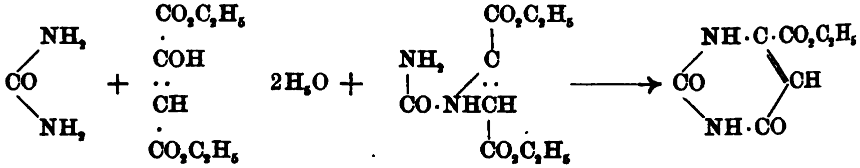
I.



II.



Oxalessigester studiert und dabei aus Guanidin in essigsaurer Lsg. *Dioxalessigesterguanidin* (I.), F. 147°, gewonnen. Harnstoff liefert zwei Prodd.: 1. *Dioxalessigestercarbamid* (II.), F. 104° (ein analoges Prod. entsteht aus Diphenyl- u. Triphenylharnstoff nicht); 2. *Uracilcarbonsäureester*, F. 189°, nach den Gleichungen:

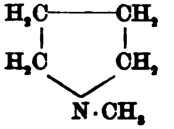


Methyl- und Phenylharnstoff reagieren entsprechend. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2.] **55**. 505—7. 26/6. [Juni.] Dresden. Organ.-chem. Labor. der technischen Hochschule.) RASSOW.

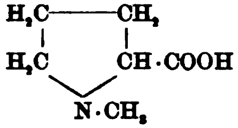
G. Ciamician und **A. Piccinini**, *Über das N-Methylpyrrolidin.* Da es nach in neuerer Zeit angestellten Verss. verschiedener Forscher viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, daſs manche Pflanzenbasen Derivate des Pyrrolidins sind, haben Vff. das eingehende Studium dieser Körperklasse aufgenommen. Sie beschäftigten sich zunächst mit dem *N-Methylpyrrolidin* (I.), das sie nach dem Verf. von CIAMICIAN

und MAGNAGHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2079; Gaz. chim. ital. 15. 481) aus N-Methylpyrrol, bezw. N-Methylpyrrolin dargestellt und mit der von LIEBERMANN und CYBULSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 583; C. 95. I. 1030) aus der Hygrins. (II.)

I.



II.



erhaltenen Base identifiziert haben. — *Chloraurat des N-Methylpyrrolins*, $C_5H_9N \cdot HAuCl_4$. Hochgelbe Blättchen aus verd. HCl; F. 190—191°. — *Salze des N-Methylpyrrolidins.* Chlorhydrat. Weifse, krystallinische M. — Pikrat, $C_5H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 218°. — Die Angaben der Vff. über das Pt- und das Au-Salz, sowie über die Base selbst decken sich völlig mit den Beobachtungen von LIEBERMANN und CYBULSKI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1789 bis 1791. 26/7. [Juni.] Bologna.) STELZNER.

M. Nencki, *Über organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Eisenchlorid.* Das *sublimierte Eisenchlorid* hat bis jetzt anscheinend nur für die Darst. von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden Verwendung gefunden (vgl. HAMONET, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 766; C. 89. I. 419); Vf. beobachtete indessen (vgl. die folgenden Reff.), dafs das $FeCl_3$ einer viel weiteren Anwendung fähig ist, wenn auch, wie es scheint, nur halogensubstituierte Verbb. zu Synthesen mit demselben geeignet sind. — Im allgemeinen ist auf 1 Äq. des Phenols od. KW-stoffes auch 1 Äq. $FeCl_3$ erforderlich, in einigen Fällen genügt jedoch schon eine sehr geringe Menge des Chlorids. Von den Halogenradikalen sind bei der Kondensation mit mehrwertigen Phenolen so viel oder mehr Äquivalente anzuwenden, als das Phenol OH-Gruppen enthält. — Meist geben die KW-stoffe bessere Ausbeuten, als Phenole und Carbonss., u. reagieren Säurechloride viel glatter, als Chloralkyle. — Bezüglich der entstehenden Prodd. läfst sich nichts Bestimmtes voraussagen, denn einerseits verhalten sich die Säurehydrate, resp. -anhydride und Phenole den verschiedenen Kondensationsmitteln gegenüber sehr ungleich, u. andererseits zeigt auch das $FeCl_3$ seine besonderen Eigentümlichkeiten: so bewirkt es z. B. bei seiner Einw. auf Gemische von Acetylchlorid mit Resorcin, bezw. Pyrogallol den zweimaligen Eintritt der $COCH_3$-Gruppe in die Phenole. Ferner ist gelegentlich seine Einw. auf ähnlich konstituierte Verbb. eine verschiedene; während es z. B. die Vereinigung von Nitrophenol mit Acetylchlorid nicht zu bewirken im stande ist, kondensiert es o- und p-Chlorphenol mit $CH_3 \cdot COCl$ leicht zu chlorierten Oxyacetophenonen. Auch scheint das $FeCl_3$ in einigen Fällen fähig zu sein, die Entstehung von Verbb. zu bewirken, deren Darst. mit Hilfe anderer Kondensationsmittel bisher noch nicht möglich war; so gelang es dem Vf. z. B., die Acetylsalicylsäure mittels $FeCl_3$ zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1766—68. 26/7. [12/7.*].) STELZNER.

M. Nencki u. **E. Stoeber**, *Über die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.* Die Rk. wurde so ausgeführt, dafs sich das — event. mit CS_2 verdünnte — Gemisch des Säurechlorids mit dem KW-stoff, besw. Phenol in einem weithalsigen Kolben befand, der mit einem Kork verschlossen war, durch dessen eine Bohrung ein Kühler ging, während in die andere ein Stück weites Glasrohr eingepafst war, welches mittels eines Kautschukschlauches beweglich mit einer Glasbirne verbunden war, welche das $FeCl_3$ enthielt. Diese Anordnung ermöglichte es, dafs man, ohne den Kork lüften zu müssen, das

$FeCl_3$ portionsweise zugeben konnte. Nach beendeter HCl-Entw. wird das Reaktionsprod. mit W. und dann mit verd. Sodalsg. gewaschen und hierauf durch Destillieren mit Wasserdampf, Fraktionieren oder sonstwie zweckentsprechend gereinigt. — *Benzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht in einer Ausbeute von 70% der Theorie, wenn man 5 Tle. Bzl., 7 Tle. Benzoylchlorid und 7 Tle. sublimiertes $FeCl_3$ aufeinander wirken läfst. — Zur Darst. von *Acetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, verwendet man auf 7 Tle. Bzl. 8 Tle. Acetylchlorid und 8 Tle. $FeCl_3$ und verdünnt mit etwas CS_2. — *p-Oxyacetophenon*, $(OH)^4 \cdot C_6H_4(CO \cdot CH_3)^1$. Man löst 5 Tle. Phenol in der gleichen Menge CS_2, giebt 6 Tle. $CH_3 \cdot COCl$ hinzu und trägt 7 Tle. $FeCl_3$ in kleinen Portionen ein. Nadeln aus W. oder verd. A., F. 108°. Ausbeute: Aus 100 g Phenol 30 g Keton, das sich identisch erwies mit der von Klingel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2691) beschriebenen Substanz. — Phenylhydrazon, gelbe Nadeln aus A., F. 136°. — Dibromprod., weifse Nadeln. — Kochen mit Salpeters. (D. 1,3) ergiebt eine in W. wl., aus verd. A. krystallisierende Trinitroverb. — *Methyl-1-oxy-2-acetophenon-5*, $C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (OH)^2 \cdot (CO \cdot CH_3)^5$ (vgl. Klingel, l. c.), aus o-Kresol u. Acetylchlorid. Flache Prismen, F. 104°; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — *Methyl-1-oxy-3-acetophenon-6* (?), $C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (OH)^3 \cdot (CO \cdot CH_3)^6$, aus m-Kresol. Krystalle, F. 126°, wl. in k. W., ll. in A., Ä. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. violett. — Aus Phenol und Benzoylchlorid bildet sich unter den gleichen Bedingungen kein Oxybenzophenon, sondern *Benzoësäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_6H_5$ vom F. 69°. — *p-Chloroxyacetophenon*, $C_6H_3Cl(OH) \cdot COCH_3$, aus 6 Tln. p-Chlorphenol, 8 Tln. Acetylchlorid und 8 Tln. $FeCl_3$. Glänzende Schuppen aus verd. A., F. 55°, wl. in h. W. $FeCl_3$ ruft eine kirschrote Färbung hervor. — *o-Chloroxyacetophenon*, $C_8H_7ClO_2$, entsteht analog aus o-Chlorphenol. Nadeln aus verd. A., F. 96°; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Das Phenylhydrazon (gelbe Nadeln) zers. sich leicht an der Luft. — *o-Chloroxybenzophenon*, $C_6H_3Cl(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 5 Tln. o-Chlorphenol, 6 Tln. Benzoylchlorid u. 6 Tln. $FeCl_3$. Gelbe Nadeln aus A., die sich an der Luft rosa färben, F. 176°, ll. in A., Ä., Alkalien, fast unl. in h. W.; $FeCl_3$ giebt keine Färbung. — Die Einw. des $FeCl_3$ auf aromatische Aldehyde ergab nur beim *Salicylaldehyd* ein krystallisiertes Prod., und zwar den roten *Farbstoff* $C_{14}H_{10}O_3$, den Bourquin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 502) bereits bei Anwendung von $ZnCl_2$ erhalten hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1768—72. 26/7. [12/7.*].) Stelzner.

M. Bialobrzeski, *Über das tertiäre p-Butyltoluol u. seine Nitroprodukte.* Während Baur (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2832; **27**. 1606; C. **91**. II. 800; **94**. II. 275) aus Toluol u. Iso- oder tertiärem Butylchlorid, bezw. -bromid bei Verwendung von $AlCl_3$ m-Tertiärbutyltoluol erhielt, ergab dem Vf. das sublimierte $FeCl_3$ aus diesen Reagenzien das *p-Tertiärbutyltoluol*, $C_6H_4 \cdot (CH_3)^1 \cdot [C(CH_3)_3]^4$ (farblose Fl. von angenehmem Geruch; D^0. 0,8784; D^{22}. 0,8611; Kp_{758}. 189—190°). Nitriert man diesen KW-stoff mit einer Mischung von 1 Tl. Salpeters. (D. 1,52) und 2 Tln. rauchender Schwefels., so entsteht *Dinitro-p-tertiärbutyltoluol*, $C_6H_2(CH_3) \cdot (C[CH_3]_3) \cdot (NO_2)_2$ (Krystalle aus verd. A.; F. 94—95°). — Bei der Oxydation des *p-Tertiärbutyltoluols* mit CrO_3 entsteht, neben sehr geringen Mengen gelber, in A. u. Ä. ll., ananasartig riechender Krystalle, *p-Tertiärbutylbenzoësäure*, $C_6H_4(C[CH_3]_3) \cdot COOH$, vom F. 164°. Diese S., die beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 180° *Terephtalsäure* liefert, erwies sich als identisch mit der von Kelbe und Pfeiffer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1725) beschriebenen; mithin ist letztere nicht — wie Kelbe und Pfeiffer annehmen — eine Isobutyl-, sondern eine Tertiärbutylbenzoës. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1773—76. 26/7. [12/7.*].)
Stelzner.

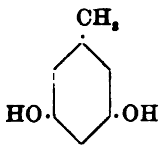
M. Bialobrzeski und **M. Nencki**, *Über die Acetsalicylsäure.* Übergiefst man Salicyls. (80 g) mit Acetylchlorid (100 g) u. trägt in kleinen Portionen (100 g) $FeCl_3$ ein, so entsteht zunächst der Acetylester der Salicylsäure; der beim schliefslichen

Erhitzen des Kolbeninhaltes auf 110° in *Acetylsalicylsäure*, $C_6H_3(OH)^1(COOH)^2\cdot(COCH_3)^4$ (?), übergeht. Die gelbe Rohs. wird beim Erwärmen mit etwas $KMnO_4$ farblos; die reine S. (Nadeln vom F. 210°) ist ll. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$ und l. in 945 Tln. W. Die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Die *Salze* sind in W. ll.; diese Lsgg. werden durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt. — Na-Salz, $C_9H_7O_4\cdot Na + 3H_2O$, Tafeln; wl. in A. — K-Salz, $C_9H_7O_4\cdot K + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche, mkr. Nadeln; wl. in A. — NH_4-Salz, $C_9H_7O_4\cdot NH_4 + H_2O$. Lange Nadeln; zll. in A. — Ba-Salz, $(C_9H_7O_4)_2\cdot Ba + 2H_2O$. Rötliche Krystalle. — *Oxim*, $C_6H_3(OH)(C[:N\cdot OH]\cdot CH_3)\cdot COOH$. Nadeln, F. 175°; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — *Phenylhydrazon*, $C_6H_3(OH)\cdot(C[:N\cdot NHC_6H_5]\cdot CH_3)\cdot COOH$. Gelbe Nadeln, F. 212° unter Zers. Die Krystalle zers. sich beim Umkrystallisieren; ihre wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ ebenfalls violett gefärbt. — Die Acetylsalicyls. ist ungiftig und besitzt die antiseptischen Eigenschaften der Salicyls. nicht mehr. — Ihre Konstitution ist noch unsicher, da Oxydationsverss. mit $KMnO_4$ u. Salpeters. kein Resultat ergaben; doch ist wahrscheinlich die $CO\cdot CH_3$-Gruppe zum Hydroxyl in die p-Stellung getreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1776—79. 26/7. [12/7.].) STELZNER.

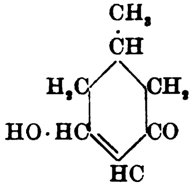
Stefano di Boscogrande, *Über einige Derivate des Guajakols.* Läßt man alkoh. KOH und überschüssiges Äthylenbromid auf Guajakol wirken, so entsteht *Bromäthylguajakoläther*, $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4Br$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 49°, flüchtig mit Wasserdampf, welches durch verd. oder konz. HNO_3 in *Trinitrobromäthylguajakoläther*, $C_6H_1(NO_2)_3(OCH_3)OC_2H_4Br$, gelbe Nädelchen aus A., F. 120°, verwandelt wird. Läßt man berechnete Mengen von Äthylenbromid auf Guajakol u. alkoh. KOH einwirken, so entsteht *Äthylenguajakoläther*, $C_6H_4(OCH_3)\cdot OC_2H_4O\cdot C_6H_4\cdot(OCH_3)$, weiße Nadeln aus sd. A., F. 130°. Durch Einw. von Phenolnatrium auf Bromäthylguajakoläther in sd. A.-Lsg. erhält man *Äthylenphenylguajakoläther*, $C_6H_4(OCH_3)\cdot OC_2H_4O\cdot C_6H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 75°. Die Einw. von PCl_5 auf Guajakol in Bzl.-Lsg. mit darauffolgender Dest. im Wasserdampfstrome führt zu *Phosphorsäuretriguajakolester*, weiße Prismen aus A., F. 91°, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. II. 33—35. 4/7.) FROMM.

D. Vorländer und **F. Kalkow**, *Hydrierung des Orcins.* Die Reduktion des *Orcins* (I.) nach dem Verfahren, welches MERLING (LIEBIG's Ann. **278**. 28; C. **94**. I. 498) bei der Hydrierung des Resorcins benutzte, ergab *Hydroorcin* (*Methylhydroresorcin*) (II.), eine Substanz, die KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2344;

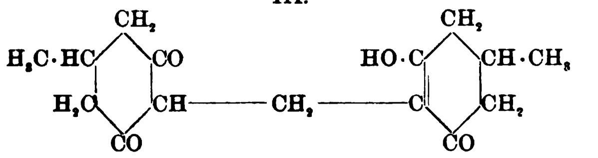
I.



II.



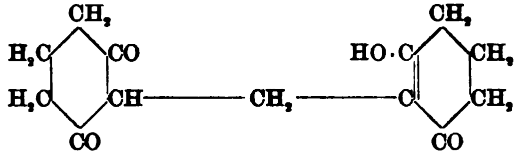
III.



C. **94**. II. 743; LIEBIG's Ann. **289**. 170; C. **96**. I. 309) bereits auf anderem Wege erhalten hat. Durchsichtige Krystalle aus Bzl.; F. ca. 122°; in W. weniger l., als

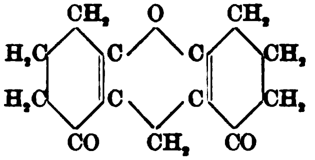
Hydroresorcin und leichter, als Dimethylhydroresorcin (VORLÄNDER, ERIG, LIEBIG's Ann. **294**. 314; C. **97**. I. 585). Während das Dimethylhydroresorcin beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° noch zum grofsen Teil unverändert bleibt, ist der Ring im Hydroorcin ebenso leicht wie der im Hydroresorcin (VORLÄNDER, LIEBIG's Ann. **294**. 272; C. **97**. I. 540. 544) durch Alkali aufzuspalten. — *Dioxim des Hydro-*

IV.

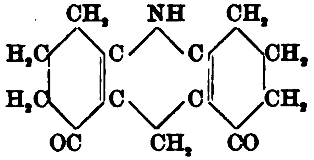


orcins, $C_7H_{12}N_2O_2$. Glänzende Prismen aus W., Nadeln aus Weingeist; F. 155 bis 157°. — Die Einw. von Formaldehyd auf die alkoh. Lsg. des Hydroorcins ergab *Methylenbishydroorcin* (III.) (Nadeln aus A.; F. 152°; $FeCl_3$ ruft Braunfärbung hervor).

V.

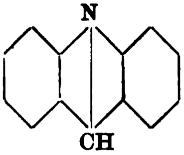


VI.

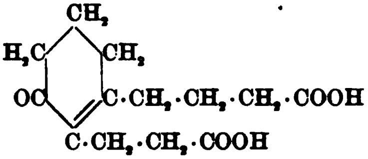


Methylenbishydroresorcin, $C_{13}H_{16}O_4$, giebt unter dem Einflufs von Essigsäureanhydrid oder konz. Schwefels. ein neutrales *Anhydrid* (V.) (F. 165°), welches mit W. im Rohr erhitzt die einbasische S. IV. regeneriert, von alkoh. NH_3 in ein *Akridinderivat*, $C_{13}H_{15}NO_2$ (VI.) [gelber, mit grüner Fluorescenz l. Körper; F. oberhalb 300°

VII.



VIII.



unter Zers.; giebt bei der Dest. über Zn-Staub *Akridin* (VII.)] und von kochendem Alkali in eine zweibasische *Monoketonsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$ (VIII.) vom F. 76°, übergeführt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1801—3. 26/7. Chemisches Institut der Universität Halle.) STELZNER.

M. Rogow, *Über Phtalsäure- und Bernsteinsäure-Eugenolester*. Enthält im wesentlichen das bereits Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 196; C. **97**. II. 275) Publizierte; der Phtalsäureeugenolester ist schon von THOMS (Pharm. Centr.-H. **32**. 606; C. **92**. II. 109) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1795—96. 26/7. [12/7.*].) STELZNER.

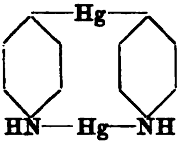
L. Pesci, *Über das Merkurioanilin*. Durch Einw. von Anilin auf Quecksilberoxyd hat Vf. früher (Gaz. chim. ital. **22**. I. 373; C. **92**. II. 213) das *Merkurioanilin* und dessen Verbb. mit Anilin dargestellt. Aus diesen Verbb. wurde später (Gaz. chim. ital. **23**. II. 529; C. **94**. I. 501) das p-Merkuriodiphenylenmerkuriodiamin (I.) isoliert. Vf. betrachtete infolge der letzteren Beobachtung, das Merkurioanilin und

dessen Derivate als Prodd., welche sich von der Verb. I. ableiten. Durch die Unters. von Oppenheim u. Pfaff u. von Piccinini an diesem Schlufs zweifelnd geworden, nimmt Vf. die Unters. des Merkurioanilins wieder auf und kommt nun zu einer anderen Ansicht. Wird das Merkurioanilin aus 15% KOH, welche 1,5% Anilin enthält, krystallisiert, so erhält man es in reinem Zustande in Form von hexagonalen Blättchen. Durch die Rkk. mit Natriumhyposulfit, mit Jodkalium und mit Bromammonium läfst sich erweisen, dafs das Merkurioanilin nur an Stickstoff gebundenes Quecksilber enthält u. also der Formel II. entspricht. Demgemäfs reagiert es auch mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

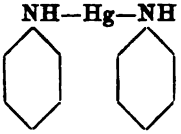
$$C_6H_5NH \cdot Hg \cdot NHC_6H_5 + CS_2 = HgS + C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$$

unter B. von Quecksilbersulfid und Diphenylsulfoharnstoff. Es erübrigt, zu erklären, wie es kommt, dafs durch Einw. von SS. aus den Verbb. des Merkurioanilins (II.) das p-Merkuriodiphenylenmerkuriodiamin (I.) entsteht. Die gesuchte Erklärung findet Vf. in der Thatsache, dafs das Merkurioanilin durch SS. zunächst in Anilin und ein

I.



II.



III.

$$Hg\langle {C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4O_2 \atop C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4O_2} \rangle Hg$$

Merkuriosalz zerfällt, das sind also diejenigen Prodd., aus welchen die Verb. I. entsteht. Dieser Rk. entsprechend entsteht aus Merkurioacetat und Merkurioanilin das *Diacetat des p-Merkuriodiphenylenmerkuriodiamins* (III.), hellgelbe Nadeln, unl. in W. u. Ä., l. in Essigsäure. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 567—74. 12/7. [8/4.] Parma. Univ.) Fromm.

Max Guthzeit, *Über ein Additionsprodukt von Anilin an Dicarboxylglutakonsäureester.* Während nach Verss. von Band (Liebig's Ann. **285**. 144; C. **95**. II. 22) und von Ruhemann und Morrell (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2744; C. **94**. II. 979) Anilin den Dicarboxylglutakonsäureester bei Zimmertemperatur im Sinne der folgenden Gleichung spaltet:

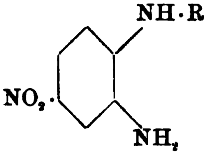
$$\begin{matrix} CH(COO \cdot C_2H_5)_2 & & & & CH_2 \cdot (COO \cdot C_2H_5)_2 & (II.) \\ \cdot & & & & & \\ CH & + & C_6H_5 \cdot NH_2 & = & CH \cdot NHC_6H_5 & \\ \cdot\cdot & & & & \cdot\cdot & (I.) \\ C(COO \cdot C_2H_5)_2 & & & & C(COO \cdot C_2H_5)_2 & \end{matrix}$$

gelang es dem Vf., durch Einwirkenlassen von 3—5 Mol. Anilin auf 1 Mol. des Esters in eisgekühlter, äther. Lsg. den bei obiger Reaktion als Zwischenprod. anzunehmenden *β-Anilinodicarboxylglutarsäureäthylester*, $(H_5C_2 \cdot OOC)_2 \cdot CH \cdot (C_6H_5 \cdot NH) \cdot CH \cdot CH \cdot (COOC_2H_5)_2$, zu fassen (spitze Prismen aus PAe.; F. 46—47°; wl. in W., PAe., sonst ll.; besitzt schwach basische Eigenschaften; giebt beim Übergiefsen mit Anilin und beim Behandeln mit Wasserdampf neben Malons. (II.) *β-Anilinoäthylendicarbonsäureäthylester* (I.)]. Während der Äthylenester (I.) in konz. Schwefels. mit $FeCl_3$, bezw. $K_2Cr_2O_7$ charakteristische Farbrkk. giebt, wird der Glutarsäureester im ersteren Falle nur gelb, im zweiten schmutzig bräunlich gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1757—59. 26/7. [9/7.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) Stelzner.

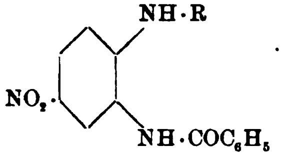
Fernand Muttelet, *Einwirkung von Benzoylchlorid auf die monosubstituierten o-Diamine.* Bei niedriger Temperatur u. in Ggw. eines Lösungsmittels wirkt Benzoyl-

chlorid auf die monosubstituierten o-Diamine (I.) unter B. eines Benzoylderivates (II.). Bei höherer Temperatur (220°) in Ggw. überschüssigen Benzoylchlorides bilden sich Anhydride (III.):

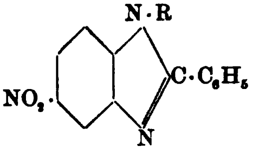
I.



II.



III.



In diesen Formeln kann R Phenyl, p- u. o-Tolyl, α- u. β-Naphtyl oder Methyl bedeuten. So werden dargestellt: *p-Nitro-o-benzoylamidophenylanilin*, gelbbraune Nadeln, F. 201—202°, *p-Nitro-o-benzoylamido-p-tolylanilin*, gelbe Nadeln, F. 210—211°, *p-Nitro-o-benzoylamido-o-tolylanilin*, goldgelbe Nadeln, F. 164—65°, *p-Nitro-o-benzoylamido-β-naphtylanilin*, orangegelbe Nadeln, F. 217—218°; ferner die Anhydride (III.), in welchen R = Phenyl, Nadeln, F. 181°, R = p-Tolyl, weiße Nadeln, F. 177—178°, R = o-Tolyl, gelbe Nadeln, F. 172—173°, R = α-Naphtyl, gelbe, kleine Krystalle, F. 171—173°, R = β-Naphtyl, gelbe Nadeln, F. 177—178°, R = Methyl, gelbe Krystalle, F. 140° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 107—9. [12/7.*].) FROMM.

H. v. Pechmann, *Über gemischte Amidine.* In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 869. 2362; C. **95**. I. 1134; II. 1077) hat sich ergeben, daß die stellungsisomeren Amidine der Formel I. und II. nur in einer einzigen Form existieren, u. daß Amidine mit einander ähnlichen Substituenten wahrscheinlich tautomer sind, während ihnen bei erheblicher Verschiedenheit von X u. Y eine eindeutige Formel zukommt. Die Amidine der ersten Klasse liefern bei Einw. von CH_3J ein Gemisch der beiden Alkylderivate III. u. IV., während die der zweiten

I.	II.	III.	IV.
$R\cdot C{<}^{NX}_{NHY}$	$R\cdot C{<}^{NHX}_{NY}$	$R\cdot C{<}^{NX}_{N(CH_3)\cdot Y}$	$R\cdot C{<}^{N(CH_3)\cdot X}_{NY}$

Art ein einziges Alkylderivat ergeben, dessen Konstitution man ermitteln u. hieraus die Formel des Amidins selbst ableiten kann. Bei der Alkylierung tritt das Alkyl immer an dasjenige N-Atom, welches mit dem Substituenten von größerem Mol.-Gewicht verbunden ist. Eine Ausnahme macht, wohl infolge des überwiegend aliphatischen Charakters der $C_6H_5\cdot CH_2$-Gruppe, hier das Phenylbenzylamidin (vgl. das folgende Ref.).

Benzenylphenylamidin (V.). Darst.: Man erhitzt Benzanilid (50 g), $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, mit PCl_5 (55 g) bis zum Aufhören der HCl-Entw., destilliert bei 100° im Vakuum alles Flüchtige ab, nimmt in Lg. auf, filtriert, mischt den Rückstand aus der Lg.-Lsg. mit 200—250 g Ä., giebt 100 g 25—30%ig. NH_3 hinzu und läßt unter Umschütteln 2—3 Tage stehen. Dann wird der Ä. abgehoben, mit W. gewaschen, getrocknet und abgedunstet. Den Rückstand nimmt man in verd. HCl auf; aus dieser Lsg. fällt man mit HCl + NaCl das als Nebenprod. erhaltene Diphenylamidin und nach dem Abfiltrieren desselben mit NH_3 das Benzenylphenylamidin, das, aus verd. A. umkrystallisiert, alsbald bei 112° schm. Sein *Jodhydrat* (glänzende Prismen aus A. + Ä.) erweicht bei 160° und schm. bei 169—170°. — Daß der Base die von BERNTHSEN (LIEBIG's Ann. **192**. 18; C. **78**. 456) und von LOTTERMOSER (J. pr. Chem. [2.] **54**. 114; C. **96**. II. 1054) angenommene Formel V. und nicht die von LOSSEN und MIERAU (VI.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1250; C. **88**. 785) zukommt, geht daraus hervor, daß das bei der Einw. von CH_3J in der

Kälte aus ihr entstehende *Benzenylmethylphenylimidin* (Nadeln oder Prismen aus Lg.; F. 85°) bei der Spaltung mit 20%ig. NaOH Methylanilin, NH_3 und Benzoësäure giebt, also sicher gemäfs VII. zu formulieren ist. — Jodhydrat von VII. Prismen

V. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {NH \atop NH \cdot C_6H_5}$ VI. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {NH_2 \atop N \cdot C_6H_5}$ VII. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {NH \atop N(CH_3) \cdot C_6H_5}$

aus A. + Ä.; F. 214°. — Pikrat. Gelbe Prismen aus A.; F. 184°. — Beim Erhitzen mit CH_3J entsteht das bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2371; C. **95**. II. 1078) beschriebene *Benzenyldimethylphenylimidin*, $(CH_3 \cdot N)=C(C_6H_5)-N(CH_3) \cdot C_6H_5$, vom F. 56°. — Verss. durch Einw. von NH_3 auf Benzanilidimidchlorid, $H_5C_6 \cdot CCl=N \cdot C_6H_5$, zu der noch unbekannten Base VI. zu gelangen, schlugen fehl; es bildete sich auch in diesem Falle die isomere Verb. V. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1779—83. 26/7. [12/7.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

H. v. Pechmann und **Berthold Heinze**, *Über einige gemischte Amidine* (vgl. das vorangehende Referat). Aus Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl=N \cdot C_6H_5$, und β-Naphtylamin, bezw. aus Benznaphtalidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl=N \cdot C_{10}H_7$, u. Anilin entsteht dasselbe *Benzenylphenyl-β-naphtylamidin* (hellgelbe Prismen aus verd. A.; F. 147°; ll.), für welches eine bestimmte Formel (I. oder II.) nicht aufstellbar ist, da es beim Methylieren eine *Methylbase*, $C_{24}H_{20}N_2$ (gelbstichige Prismen aus verd. A.; F. 78°. — Jodhydrat, Nadeln aus A.-Ä.; F. 218°), liefert, die sich als Gemisch der beiden Amidine (III. und IV.) erwies. — *Benzenylmethylphenylamid-β-naphtylimidin* (III.) (gelbstichige, lange Prismen aus verd. Alkohol; F. 84°. — Jod-

I. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {N \cdot C_6H_5 \atop NH \cdot C_{10}H_7}$ II. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {NH \cdot C_6H_5 \atop N \cdot C_{10}H_7}$ III. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {N(CH_3) \cdot C_6H_5 \atop N \cdot C_{10}H_7}$

hydrat, Nadeln aus A.-Ä.; F. 243°), aus β-Benznaphtalidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl=N \cdot C_{10}H_7$, und Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$. — *Benzenylmethyl-β-naphtylamidphenylimidin* (IV.), aus Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl=N \cdot C_6H_5$, und β-Methylnaphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3$, in äth. Lsg. (gelbliche Prismen aus verd. A., F. 110°. — Jodhydrat, Nadeln aus A.-Ä.; F. 230,5°). Eine Mischung gleicher Teile III. und IV. zeigt den F. ca. 78° der obigen Methylbase $C_{24}H_{20}N_2$. — Das *β-Methylnaphtylamin*, $C_{11}H_{11}N$, ist bisher nur wenig bekannt (vgl. v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2370. Anm.; C. **95**. II. 1078); man erhält es beim 12-stündigen Erhitzen von β-Naphtylamin, CH_3J u. der doppelten Menge $CH_3 \cdot OH$ auf 100°. Behufs Reinigung wird die Rohbase in *β-Methylnaphtylnitrosamin*, $C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A. vom F. 90°, welche die Liebermann'sche Rk. zeigen), übergeführt u. dieses in eine erwärmte Mischung von $3^1/_2$ Tln. $SnCl_2$, 4 Tln. konz. HCl und 7 Tln. A. eingetragen. Man erhält so das β-Methylnaphtylamin als

IV. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {N \cdot C_6H_5 \atop N(CH_3) \cdot C_{10}H_7}$ V. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \atop NH \cdot C_6H_5}$ VI. $H_5C_6 \cdot C \Big\langle {N \cdot C_6H_5 \atop NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$

farbloses, sich an der Luft bald dunkelfärbendes Öl vom Kp_{715}. 296°; die Ausbeute ist nur gering. Auch beim *Benzenyl-m-nitrodiphenylamidin* (citronengelbe Prismen aus verd. A.; F. 117,5—118°), welches sowohl aus Benzanilidimidchlorid u. m-Nitranilin, als auch aus Benz-m-nitranilidimidchlorid und Anilin erhältlich ist, läfst sich eine Entscheidung zwischen den Formeln V. u. VI. nicht treffen; das bei der Einw. von CH_3J erhaltene *methylierte Amidin*, $C_{20}H_{17}N_3O_2$ (hellgelbe Prismen aus verd.

A.; F. 83—84°. — Jodhydrat, hellgelbe Nadeln; F. 224°), wurde ebenfalls als ein Gemisch gleicher Teile von VII. u. VIII. erkannt. — *Benz-m-nitranilidimidchlorid*, $H_5C_6\cdot CCl{=}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, aus Benz-m-nitranilid, $C_6H_5CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, u. PCl_5. Farblose Blättchen oder Prismen aus Bzl., F. 80°, ll. in Ä., Bzl., wl. in Lg. — *Benzenylmethylphenylamid-m-nitrophenylimidin* (VII.), aus Benz-m-nitranilidimidchlorid u. Methylanilin in äth. Lsg. Citronengelbe Prismen aus verd. A., F. 107,5°. Jodhydrat, hellgelbe Nadeln aus A.-Ä., F. 235°. — *Benzenylmethyl-m-nitrophenylamidphenylimidin* (VIII.), aus Benzanilidimidchlorid und m-Nitromethylanilin in äth. Lsg. Citronengelbe Prismen aus verd. A.; F. 97,5°. — Jodhydrat, F. 242°.

VII. $H_5C_6\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot C_6H_5}{N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$

VIII. $H_5C_6\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$

IX. $H_5C_6\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C_6H_5}{N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$

Für das bereits von Beckmann und Fellrath (Liebig's Ann. **273**. 1; C. **93**. I. 211) dargestellte *Benzenylphenylbenzylamidin* (F. 100°) läßt sich die Formel IX. wie folgt ableiten. Das durch Einw. von CH_3J aus demselben erhaltene methylierte Amidin vom F. 90,5° muß die Formel X. besitzen, denn es kann kein Gemenge mit dem aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylanilin erhältlichen, bei 67°, also niedriger, schm. isomeren Amidin (XI.) sein. — Leider gelang die Synthese von XI.

X. $H_5C_6\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot C_6H_5}{N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$

XI. $H_5C_6\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$

aus dem bei Einw. von PCl_5 auf Benzoylbenzylamin, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, erhältlichen *Imidchlorid des Benzoylbenzylamins*, $H_5C_6\cdot CCl{=}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (an der Luft rauchendes Öl; Kp_{60}. 104°; Kp_{80}. 110°), nicht; beim Zusatz von Anilin oder Methylanilin zur äth. Lsg. desselben trat Spaltung in Benzonitril, $C_6H_5\cdot CN$, u. die Chlorhydrate des Benzylanilins, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, bezw. Methylbenzylanilins, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, ein. — *Benzylanilinjodhydrat*, $(C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot HJ$, Krystalle aus A.-Ä., F. 104°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1783—89. 26/7. [12/7.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

R. Walther, *Zur Kenntnis isomerer Amidine (Entgegnung)*. Vf. hält gegenüber Wheeler (Amer. Chem. J. **19**. 367; C. **97**. II. 284) an der Existenz isomerer Methenylphenyltolylamidine fest u. verspricht weitere Mitteilungen darüber. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 552. 12/7. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) Rassow.

A. F. Holleman, *Über nitrierte Hydroxamsäuren* (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 356; C. **97**. I. 1054). 1. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure. Beide Substanzen zu gleichen Molekülen mit etwas Bzn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, oder die Hydroxams. in äquivalenter Menge $^1/_1$ N.-KOH-Lsg.; das Säurechlorid in etwas Bzn. gel., mit einander geschüttelt, liefern *p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NHOCO\cdot C_6H_4NO_2$, aus Eisessig schöne, weiße Nadeln, bei 166° zers., wird in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$ N.-KOH-Lsg. schwach gelb unter geringer Lsg. (Dibenzhydroxams. l. sich unter diesen Bedingungen sofort). Aus der alkal. Lsg. wird die Verb. durch S. unzers. gefällt; wird die alkal. Lsg. zum Sd. erhitzt, so scheidet sich Diphenylharnstoff aus. — 2. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin. Zu gleichen Molekülen in Bzn. liefert ein Gemisch von Mononitrobenzhydroxams. und Dinitrodibenzhydroxams. Durch gesättigte Na_2CO_3-Lsg. wird bei gewöhnlicher Temperatur die Mononitros. mit rotgelber Farbe aus dem Gemisch herausgel. *Dinitrodibenzhydroxamsäure*, $(NO_2C_6H_4CO)_2NOH$, aus A. kaum gelb gefärbte Blättchen, bei 174°

zers., l. sich sehr langsam im Äquivalent KOH-Lsg. mit gelber Farbe, diese Lsg. zum Sd. erhitzt, scheidet p-Nitranilin ab. *Mononitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2C_6H_4 \cdot CONHOH$, aus der Lsg. in h. Eg., durch Bzn. als weiße, filzige, schwach glänzende M. abgeschieden, bei 171° zers., l. sich momentan im Äquivalent $^1/_{10}$N.-KOH-Lsg. — 3. Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Nitrobenzhydroxamsäure. Zu gleichen Molekülen in Benzin führt zu *Benzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, identisch mit der aus $C_6H_5 \cdot COCl$ und $NO_2 \cdot C_6H_4CHNO_2K$ (l. c.) erhaltenen, bei 185° zers., schwierig im Äquivalent KOH-Lsg. l., diese Lsg. zum Sd. erhitzt, scheidet p-Nitranilin ab. — 4. Über die Ursache der schwierigen Löslichkeit vorbeschriebener Verbb. in KOH-Lsg. Dieselbe beruht darauf, dafs auf der S. sich das in KOH-Lsg. swl. K-Salz bildet u. weitere Einw. des Alkalis verhindert, werden durch andauerndes Verreiben mit W. jene Verbb. im W. fein verteilt, so werden sie durch Alkali schnell gel. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 184—88. Univers.-Labor. Groningen.) SCHMITZ-DUMONT.

C. W. Blomstrand, *Schlufswort in der Diazoisomeriefrage. Mit Bemerkungen über Experimentelles von Eugen Bamberger.* Neue Unterss. von BAMBERGER, die vom Vf. mitgeteilt werden, veranlassen ihn, seine Auffassung der Diazoverbb. als Strukturisomere von den Formeln $C_6H_5N^V(N^{III}) \cdot R$ (normale oder Azoammoniumverbb.) und $C_6H_5N^{III} : N^{III} \cdot R$ (Isodiazoverbb. oder gepaarte Azoverbb.) nochmals zu präzisieren. Nach BAMBERGER's Verss. ist seine frühere Angabe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 449; C. **96**. I. 850), dafs normales Kaliumdiazotat durch Na-Amalgam nicht angegriffen würde, falsch, dagegen richtig, dafs bei Ggw. nicht zu grofser Menge überschüssigen Alkalis aus normalem Diazotat wenig (z. B. 10—14°/$_0$ der Theorie), aus Isodiazotat viel (z. B. 77—78°/$_0$ der Theorie) Phenylhydrazin gewonnen wird. Es liegt das daran, dafs Phenylhydrazin mit normalem Diazotat äufserst lebhaft schon bei —7° unter Stickstoffentw. reagiert, mit Isodiazotat aber so gut wie gar nicht. Daher der Unterschied in der Ausbeute an Phenylhydrazin, den BAMBERGER schon früher als das wesentliche bei der Verschiedenheit des Verhaltens der Diazotate gegen Na-Amalgam hervorgehoben hat; dafs man aus normalem Diazotat zu Anfang der Reduktion Hydrazin erhält (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 339; C. **97**. I. 647), hat er nie geleugnet. Vf. führt sodann an, dafs trotz dieser Veränderung der Sachlage kein Grund vorliege für die Diazosulfonate, Cyanide und auch für die Metalldiazotate eine andere Konstitution anzunehmen wie bei dem Diazobenzolchlorid, von dem HANTZSCH selber festgestellt habe, dafs es eine Azoammoniumverbindung, $C_6H_5N^V(N^{III})Cl$, sei. (J. pr. Chem. **55**. 481—95. 26/6. [Anfang April.] Lund.)

Nachschrift, betreffend HANTZSCH's Abhandlung über Benzoylierung von Diazotaten. BAMBERGER führt aus, dafs die Wiederholung seiner Verss. über die Benzoylierung von Diazotaten durch HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 621; C. **97**. I. 925) unter so veränderten Bedingungen angestellt sei (zu grofse Menge Benzoylchlorid, zu geringe Menge Diazotate), dafs sich die Entstehung von gröfseren Mengen Nitrosobenzanilid aus Isodiazobenzolkalium durch Isomerisation in das normale Salz und Benzoylierung dieser Verb. einfach erklären liefse. Vf. schliefst hieraus u. aus der unzureichenden Erklärung, die HANTZSCH vom Standpunkt der Stereohypothese für die Diazoniumoxyde giebt, dafs der Stand des Streites durch die letzten HANTZSCH'schen Publikationen nicht verändert sei. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 496—501. 26/6. [Anfang Mai.] Lund.) RASSOW.

R. Walther (17.), *Zur Kenntnis isomerer Diazoamidoverbindungen.* Vf. betont gegenüber HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1394 u. 1412; C. **97**. 295. u. 296), dafs er die Formel R—N—N—R für Diazoamidoverbb. nie aufgestellt habe, sondern,
NH

ausgehend von der Formel $C_6H_5 \cdot N:N(H):O$ für Diazobenzol, sei er zu der Formel $C_6H_5N:N(H):N \cdot C_6H_5$ für Diazoamidobenzol gekommen. Die gegen diese Formel sprechende Rk. mit Phenylisocyanat hält Vf. für nicht ausschlaggebend, weil dieses Reagens häufig unter Umlagerung von den Verbb. addiert würde; so entsteht aus den beiden Bromdiazoamidobenzolen nach Hantzsch das identische Additionsprod. Vf. hat, da die Isomerie $R_1NH \cdot N:NR_2$ u. $R_1N:N \cdot NHR_2$ wegfällt, wenn $R_1 = R_2$ ist, in dem gewöhnlichen Diazoamidobenzol nach Isomeren gesucht, da bei der Rk. zwei Verbb.: $C_6H_5 \cdot N:NH:NC_6H_5$ und $C_6H_5N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ entstehen könnten. Das rohe Diazoamidobenzol giebt an k. PAe. eine geringe Menge einer isomeren Verb., *labiles Diazoamidobenzol*, ab. Kleine, gelbe Prismen, F. 79—80°. Der F. steigt beim Schmelzen und beim Kochen der Verb. mit Bzl. und mit A. rasch an bis gegen den F. des gewöhnlichen Diazobenzols. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 548—52. 12/7. [Juli.] Dresden. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) Rassow.

G. Bruni, *Über das m-Dioxy-β-phenylcumarin.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Cotoin haben Ciamician u. Silber neben Cotoindiacetat die Acetylverb. des *Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarins*, F. 142°, u. aus dieser Verb. das *Monomethyldioxyphenylcumarin*, F. 207°, selbst erhalten. Beide Verbb. waren gelb, während das Dioxyphenylcumarin selbst und sein Diacetat weifs sind. Vf. gelingt es, die Verb. F. 207° durch Krystallisation aus verd. A. in Gestalt weifser, prismatischer Krystalle, und aus dieser Verb. durch Acetylierung auch das Prod. F. 143° in Form weifser Nadeln zu erhalten. Hierdurch ist bewiesen, dafs die gelbe Farbe jener Verbb. nur von Verunreinigungen herrührt und nicht auf Konstitutionsverschiedenheiten zurückgeführt werden darf. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 574—76. 12/7. [März.] Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

George Gerald Henderson u. Matthew Archibald Parker, *Die Einwirkung von Bromdiphenylmethan auf Natriumacetessigester.* Zu dem Referat nach Proceedings Chem. Soc. (S. 118) ist nach dem jetzt vorliegenden Original verbessernd nachzutragen, dafs *β-Diphenyläthylmethylketon* F. 47,5° (nicht 87,5°) besitzt und sein *Semicarbazon* F. 171° (nicht 181°). (J. Chem. Soc. London **71**. 676—79. Juli.) Bodl.

Robert Otto und Fritz Stoffel, *Das zweite Stilben.* Während nach R. Otto (J. pr. Chem. [2.] **53**. 7; C. **96**. I. 490) bei Einw. von Thiophenolnatrium oder benzolsulfins. Na auf das bei 237° schm. α-Stilbendibromid das gewöhnliche Stilben vom F. 124° entsteht, erhielten Vff. bei der gleichen Rk. aus dem bei 110—111° schm. *β-Stilbendibromid* (J. Wislicenus und F. Seeler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2693; C. **95**. II. 1156) neben Phenyldisulfid, $C_6H_5S \cdot S \cdot C_6H_5$, ein schwefelfreies Öl, in welchem sie das lange vergeblich gesuchte Stereomere des gewöhnlichen Stilbens vermuten. — Die Verss., welche bisher nur mit 1,0, bezw. 1,5 g β-Stilbendibromid und Thiophenolnatrium ausgeführt wurden, sollen alsbald mit gröfseren Substanzmengen wiederholt werden. Das jetzt erhaltene Öl gab bei seiner Bromierung in Ä. wesentlich das α-Dibromid vom F. 237° u. schied im Sonnenlicht oder in der Kältemischung Krystalle ab, die bei der Bromierung ebenfalls α-Stilbendibromid lieferten. — Reduziert man das β-Stilbendibromid mit Zn + HCl in A., so entsteht — weit langsamer, als beim α-Dibromid, *gewöhnliches Stilben*, $\begin{matrix} H_5C_6 \cdot CH \\ \ddot{} \\ H_5C_6 \cdot CH \end{matrix}$. — Beide Dibromide sind, übereinstimmend mit der Ansicht von Wislicenus, optisch inaktiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1799—1800. 26/7. [8/7.] Lab. f. synthet. Chem. Techn. Hochschule. Braunschweig.) Stelzner.

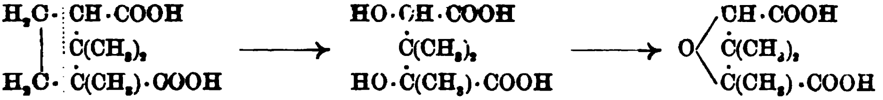
G. Bouchardat und J. Lafont, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Linksterebenthen.* Vff. fügen zu Linksterebenthen $^1/_{10}$ seines Gewichtes an konz. H_2SO_4 und

erwärmen das Prod. dann mit alkoh. KOH auf 150°. Das Endprod. liefert bei der Behandlung mit W. ein auf dem W. schwimmendes Öl, bestehend aus unverändertem Terebenthen, $C_{20}H_{16}$, ein wenig Camphen, $C_{20}H_{16}$, Terpilenen, $C_{20}H_{16}$, u. ihren Polymeren, außerdem erhalten Vff. aus diesen Ölen eine gewisse Menge von Linksborneol u. dessen Isomeren, F. 50°. In der wss. Lsg. befinden sich zwei Salze, $C_{20}H_{18}S_2KHO_8$. Das weniger l. dieser Salze nennen Vff. *Kaliumlinksterebenthenosulfat* oder *-isoborneolsulfat;* es zeigt ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -25°$, ist in wss. Lsg. sehr beständig, wird aber durch Zusatz von SS. zers. in Kaliumdisulfat und Linksborneol, dessen Drehungsvermögen gleich $-36° 48'$ ist. Demnach ist dieses Sulfat das Kaliumsalz des *Linksborneolschwefelsäureesters.* Vff. nehmen an, daſs dieser Ester aus dem *neutralen Schwefelsäureester des Linksborneols* durch KOH entstanden ist. Das andere Salz, welches man in der wss. Lsg. findet, ist dem ersteren isomer, zeigt aber ein Drehungsvermögen von +10° und wird, analog dem anderen, zerlegt in Kaliumdisulfat und *Rechtsfenchol,* mit einem Drehungsvermögen von ca. 10°, welches Vff. früher Isoborneol genannt haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 111—14. [12/7.*].)

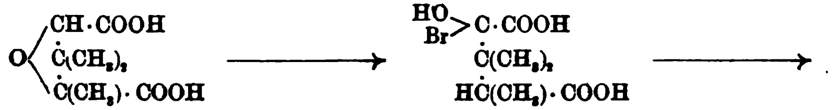
FROMM.

L. Balbiano, *Über die Konstitution der Camphersäure.* Die vorliegende Unters. beschäftigt sich in ihrem experimentellen Teile mit der *Säure* $C_8H_{12}O_5$, welche durch Oxydation der Camphers. entsteht. Wird diese S. mit Essigsäureanhydrid behandelt, so liefert sie das amorphe *Anhydrid,* $C_6H_{10}O\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O$, ll. in Chlf., unl. in PAe., welches durch β-Naphtylamin in die *Naphtylaminosäure,* $C_6H_{10}O<\begin{matrix}CONHC_{10}H_7\\COOH\end{matrix}$, weiſse Blättchen aus verd. A., F. 178°, übergeführt wird. Während HCl bei 130—140° die Säure $C_8H_{12}O_5$ unverändert läſst, wirkt HBr bei derselben Temperatur unter glatter Spaltung der S. in Kohlenoxyd und Trimethylbernsteins. Blaus. wird von der S. $C_8H_{12}O_5$ nicht addiert, die Phosphorhalogenide wirken nur wenig auf die S. unter Abspaltung von etwas Trimethylbernsteins. Vf. verwertet die vorliegenden Beobachtungen gemeinsam mit früheren zur Bestimmung der Konstitution seiner Säure $C_8H_{12}O_5$ und der Camphers. Vier von den fünf Sauerstoffatomen der S. $C_8H_{12}O_5$ sind in den Carboxylen verwendet, das fünfte hält Vf. auf Grund seiner Verss. weder für Carbonyl-, noch für Lakton-, noch für Hydroxyl-, sondern für Alkyloxydsauerstoff. Von den fünf Formeln, die sich unter dieser Voraussetzung für die Säure $C_8H_{12}O_5$ konstruieren lassen, erklären nur drei den oben erwähnten glatten Übergang in Trimethylbernsteins., und nur aus einer dieser drei SS. läſst sich eine Camphers. ableiten, welche den beiden von OSSIAN ASCHAN aufgestellten Regeln:

„Die Bedingungen, welche die optische Aktivität der Campherss. hervorrufen, sind an die Kernkohlenstoffatome geknüpft", u.: „die Camphers. enthält infolge der Asymmetrie ihres Moleküls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome", entspricht. Diese Camphers. ist die nach der Formel von BREDT konstruierte. Der Übergang derselben in die S. $C_8H_{12}O_5$ würde nach dem Schema:



verlaufen. Die Verwandlung der S. $C_8H_{12}O_5$ in Trimethylbernsteinsäure durch HBr wird durch das folgende Schema erklärt:



$$\mathrm{HBr},\ \begin{array}{l}\mathrm{OC\cdot COOH}\\ \dot{\mathrm{C}}(\mathrm{CH_3})_2\\ \mathrm{H\dot{C}(CH_3)\cdot COOH}\end{array} \longrightarrow \mathrm{CO}\ \begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ \dot{\mathrm{C}}(\mathrm{CH_3})_2\\ \mathrm{H\dot{C}(CH_3)\cdot COOH}\end{array}$$

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. II. 3—12. 4/7. Rom. Univ.-Inst. f. pharm. Chemie.) FROMM.

Angelo Angeli. *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim.* Gegenüber den Einwendungen von TIEMANN und MAHLA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2807; C. **97**. I. 100) hält Vf. sowohl alle seine früheren Beobachtungen, als auch die früher ausgesprochenen Ansichten von der Konstitution des *Pernitrosocamphers* und *Isocamphers* aufrecht. Gegen die Auffassung des Pernitrosocamphers als *Camphenylnitramin* macht Vf. neuerdings das Verhalten dieser Verb. gegen Diazomethan geltend; während Nitramine mit Diazomethan Stickstoff entwickelt und in methylierte Verbb. übergehen, reagiert der Pernitrosocampher mit Diazomethan gar nicht und kann aus dem Gemisch unverändert wieder gewonnen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **6**. II. 26—30. 4/7.) FROMM.

L. T. C. Schey, *Methyl- und Dimethylamid der β-Naphtalinsulfonsäure.* 1. *Methylamid*, $C_{10}H_7SO_2NHCH_3$, weifse, krystalline M., F. 107°, wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Chlf., Bzn., swl. in PAe.; erhalten durch Einw. von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid auf NH_2CH_3 in Ä. — 2. *Dimethylamid*, $C_{10}H_7SO_2N(CH_3)_2$, aus Ä. glänzende Täfelchen, F. 96°, unl. in k. und h. W., ll. in A., Chlf., Ä., Bzn., unl. in PAe.; erhalten analog der vorigen Verb. Das *β-Naphtalinsulfosäurechlorid* gewann Vf. durch Erhitzen von PCl_5 mit β-naphtalinsulfosaurem Na zu gleichen Teilen auf dem Wasserbad; aus dem Ca-Salz liefs sich dieses Säurechlorid nicht gewinnen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 181—83. Organ. Lab. Univ. Leyden.) SCHMITZ-D.

A. Lapworth und **J. Norman Collie,** *Darstellung einiger Nitro- und Amidohydroxypikoline.* Während Pyridinbasen nur schwer unter B. von Nitroverbb. durch Salpeters. angegriffen werden, gelang es den Vff. leicht, aus dem von COLLIE (J. Chem. Soc. London **59**. 617. [1891]) dargestellten Dihydroxy-α-pikolin durch Erwärmen mit 60%ig. Salpeters. ein Nitroderivat zu gewinnen, welches sich durch Zinn u. Salzs. zu einer Amidoverb. reduzieren läfst, die ihrerseits leicht in ein Trihydroxypikolin verwandelt wird. Da die Amidoverb. Salze mit starken SS. giebt und aus Alkalicarbonaten CO_2 entbindet, ist sie vielleicht eine Verb. mit offener Kette von der Formel I. Das *β'-Nitro-α'-γ-dihydroxy-α-methylpyridin*, $CH_3\cdot C_5NH(OH)_2\cdot NO_2$, bildet glänzende, gelbe Nadeln, die, schnell erwärmt, auch bei 320° noch nicht schm. und bei langsamer Erwärmung sich leicht zers. Die Verb. ist zl. in W., l. in Eg., wl. in A. und giebt in alkoh. Lsg. keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Sie reagiert gegen Lackmuspapier sauer und giebt ein citronengelbes Ammonsalz u. ein orangefarbenes Natriumsalz. Bei der Einw. von PCl_5 tritt Zers. ein, sd. Eg. hat keine Einw., konz. Schwefels. wirkt zersetzend. Bei Behandlung mit Brom in Eg. entsteht ein *Monobromnitrodihydroxymethylpyridin*, $C_6H_5BrN_2O_4$, weifse Nadeln.

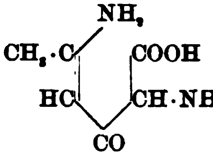
Bei der Behandlung der Nitroverb. mit Zinn und Salzs. entsteht das *Amidodihydroxy-α-pikolin*, $C_6H_8N_2O_2 + 3H_2O$, lange, farblose Nadeln, die beim Kp. der Schwefels. noch nicht schm., in k. W., Aceton und A. wl., in Bzl. und Chlf. unl. sind. Bei Erwärmung auf 100° verliert die Verb. nur 2 Mol. Krystallwasser, so dafs ihr vielleicht die oben durch Formel I. ausgedrückte Konstitution zukommt. Die Verb. bildet mit SS. Salze, z. B. das Hydrochlorid, $C_6H_8N_2O_2\cdot HCl + H_2O$, kleine, farblose, längliche, rhombische Tafeln, l. in W., fast unl. in organischen Lösungsmitteln. Auch in Alkalien und Alkalicarbonaten l. sich die S., in letzteren unter CO_2-Entw. Charakteristisch sind die mannigfachen Farbenrkk. der Amidoverb. Sie

giebt mit einem Tropfen Ammoniak eine tief indigoblaue Farbe, die in grün übergeht, mit Silberoxyd eine blaue Farbe, mit konz. Schwefels. und Kaliumdichromat oder Salpeters., ähnlich wie Strychnin, eine Purpurfarbe, die in orange übergeht, mit Kaliumferricyanid eine tiefgrüne Farbe, die auf Zusatz von S. in fuchsinrot übergeht. Die gleiche Farbe bewirkt Kaliumdichromat mit verd. Essigs. Kocht man die Base mit W. oder ihr salzsaures Salz mit halb soviel Natriumcarbonatlsg., als zur Neutralisation erforderlich ist, so entsteht ein in allen Lösungsmitteln unl. Nd. von feinen mkr. Nadeln der Formel $C_{12}H_{18}N_3O_4$. Diese Verb. bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

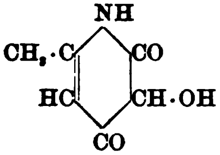
$$2C_6H_9N_2O_2 + H_2O = C_{12}H_{18}N_3O_4 + NH_3 + H_2O.$$

Sie ist wahrscheinlich ein Salz des Amidodihydroxypikolins mit dem Trihydroxypikolin.

I.



II.



Kocht man diese Verb. oder das Dihydroxyamidopikolin längere Zeit mit Salzs. oder mit Natriumcarbonat, so entsteht *Trihydroxypikolin*, $C_6H_7NO_3 + 2H_2O$, lange, nadelartige Krystalle, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln und in W., schm. bei 280—282° unter Zers. Es ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, reduziert in saurer Lsg. Silbernitrat und Platinchlorid, nimmt in alkal. Lsg. Luftsauerstoff auf und wirkt als kräftiger photographischer Entwickler. Es giebt lebhafte Farbenrkk., die denen der Amidobase ähnlich sind. Die Verb. giebt Salze mit SS. und Basen u. zers. Alkalicarbonate. Das salzsaure Salz bildet gelbe Nadeln der Formel $C_6H_7NO_3HCl \cdot 3H_2O$, F. 89—90°, die durch W. zers. werden, ll. in verd. Salzsäure; etwas weniger l. ist das Hydrobromid, $C_6H_7NO_3 \cdot HBr \cdot H_2O$. Mit Essigsäureanhydrid giebt die Verb. kein Acetylderivat; sie besitzt vielleicht die Formel II. (J. Chem. Soc. London **71**. 838—45. Juli. London. Pharm. Soc.) Bodländer.

Ad. Claus und **G. Baumann**, (175.) *Zur Kenntnis des Loretins.* Im Anschluſs an eine frühere Publikation über *Loretin* (m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfos.) (Arch. der Pharm. **231**. 704; C. **94**. I. 385) folgt eine Beschreibung der Erdalkalimetallsalze dieser S. und ihrer Spaltung durch W. — Die Salze werden mit Ausnahme des leicht löslichen neutralen Mg-Salzes durch doppelte Umsetzung aus den entsprechenden Alkalimetallsalzen gewonnen. — Neutrales Calciumloretinat $(J \cdot OH \cdot C_9H_4N \cdot SO_3)_2Ca + 2^1/_2H_2O$; orangeroter, schwerer, krystallinischer Nd.; aus verd. Lsg. rhombische (?), trichroitische Säulen; $^1/_2H_2O$ entweicht bei 100°, der Rest bei 120—130° unter Farbenumschlag in hellgelb; unl. in A., Ä., Chlf. und Bzl.., l. in 1000 Tln. W.; zersetzt sich in wss. Lsg. im Sonnenlicht und bei 60—70° u. Jodabscheidung, in trockenem Zustande erst bei 230—240°. Wird für Verbandzeug als Antiseptikum benutzt. — Basisches Calciumloretinat, $J \cdot O \cdot C_9H_4N \cdot SO_3$; (Ca) feine, crèmefarbene Nadeln, wird durch CO_2 leicht zerlegt. — $(J \cdot OH \cdot C_9H_4N \cdot SO_3)_2Sr + H_2O$; dem Ca-Salz sehr ähnlich, nur etwas leichter l. in W. — $J \cdot O \cdot C_9H_4N \cdot SO_3$; (Sr) feine helle Nädelchen; ähnelt dem basischen Ca-Salz. — $(J \cdot OH \cdot C_9H_4N \cdot SO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$; dünne, seidenglänzende,

orangerote Nadeln, meist zu Büscheln vereinigt; bedeutend leichter l. in W. als das Ca-Salz. — $\underbrace{J\cdot O\cdot C_9H_4N\cdot SO_3}_{Ba} + H_2O$. Feine, grünlichgelbe Nädelchen; merklich l. in W. — $(J\cdot OH\cdot C_9H_4N\cdot SO_3)_2Mg + 7H_2O$; lachsfarbene, undurchsichtige, breite Prismen; aus Loretin und $MgCO_3$; immer etwas durch basisches Salz verunreinigt; all. in W.; zersetzt sich schon bei 150°. $\underbrace{J\cdot O\cdot C_9H_4N\cdot SO_3}_{Mg} + 5H_2O$; durchsichtige, hellgelbe Kryställchen; viel schwerer l. und beständiger als das neutrale Salz. — Loretin u. seine Derivate spalten in trockenem Zustande nur schwierig Jod ab; in wss. Lsg. bildet sich beim Erwärmen oder im Sonnenlicht zuerst 3-2-Dioxychinolin-ana-sulfos. neben HJ:

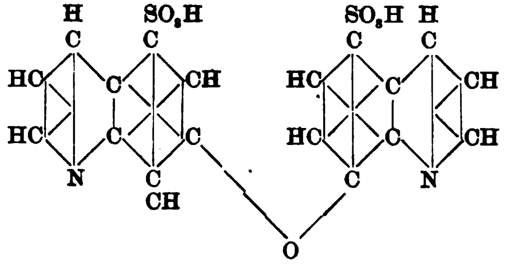
$$J\cdot OH\cdot C_9H_4N\cdot SO_3H + H_2O = (HO)^{2,3}{}_2\cdot C_9H_4N\cdot SO_3H^5;$$

der HJ reagiert dann mit noch unverändertem Loretin unter Reduktion desselben zu o-Oxychinolin-ana-sulfos.:

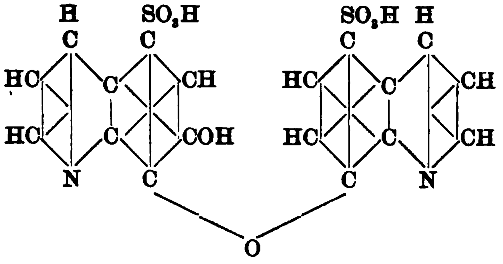
$$J\cdot OH\cdot C_9H_4N\cdot SO_3H + HJ = J_2 + H\cdot(OH)\cdot C_9H_4N\cdot SO_3H.$$

Die Zers. wurde beim Na-Salz genauer studiert und neben gallertartigen, ll. Prodd. o-Oxychinolin-ana-sulfos. und eine anhydridartige Verb. von o-Oxychinolin-ana-sulfos. mit m-o-Dioxychinolin-ana-sulfos. erhalten. Die antiseptische Wirkung des Loretins beruht nicht auf Jodabspaltung. — *o-Oxychinolin-ana-sulfosäure*, $HO^2\cdot C_9H_5N\cdot SO_3H^5 + 2H_2O$ (vgl. CLAUS u. POSSELT, J. pr. Chem. [2.] **41**. 32; C. **90**. I. 321), große, glasglänzende, schwach gelbe Prismen aus konz. Salzs.; l. in 50 Tln. W. von 100°, l. in ca. 1400 Tln. W. von 12°; 1 Mol. H_2O entweicht im Exsikkator oder bei 100°, das zweite erst bei 120°. Das Natriumsalz krystallisiert bei niederer Temperatur mit 3 Mol. H_2O; gelbe Prismen, die leicht zerfallen. Die S. entsteht quantitativ aus Natriumloretinat, wenn man beim Kochen mit W. roten Phosphor zusetzt und so das Freiwerden von Jod verhindert. — *Anhydrische Verbindung aus einem Molekül o-Oxychinolin-ana-sulfosäure und einem Molekül m-o-Dioxychinolin-ana-sulfosäure:*

$C_{18}H_{11}N_2S_2O_8$ =



oder



Das saure Natriumsalz entsteht beim Kochen von Natriumloretinat neben dem vorigen; prachtvolle, dunkelrote Säulen oder Prismen; HNO_3 verwandelt in m-ana-Dinitro-o-oxychinolin; die freie S. ist sehr ll.; die Verb. wurde als saures Bariumsalz rein gewonnen (I.). Feurig rote Nadeln, swl. in k. W. — Neutrales Barium-

I.

$$\left[O<\begin{matrix}C_9H_4N\cdot OH\cdot SO_3-\\C_9H_5N\cdot SO_3H\end{matrix}\right]_2Ba + 9H_2O.$$

II.

$$O<\begin{matrix}C_9H_4N\cdot OH\cdot SO_3\\C_9H_5N\cdot SO_3\text{——}\end{matrix}>Ba + xH_2O;$$

III.

$$\overbrace{\underbrace{2O<\begin{matrix}C_9H_4ONSO_3\\C_9H_5\ \ NSO_3\end{matrix}>Ba}}^{Ba} + xH_2O;$$

salz (II.), gelbe Blättchen, aus dem vorigen durch $BaCO_3$ gewonnen; swl. in k. W. — Basisches Ba-Salz (III.), hellgrünlich-gelber Nd., aus den vorigen durch $Ba(OH)_2$ gewonnen; in k. W. so gut wie unl. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2.] **55**. 457 bis 480. 26/6. [April.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Rassow.

Ad. Claus und **Alex. Kaufmann** (176.), *Zur Kenntnis der p-Oxychinolin-ana-sulfosäure.* Bei der Sulfonierung von p-Oxychinolin entsteht ausschließlich die *p-Oxychinolin-ana-sulfosäure* (s. J. pr. Chem. [2.] **41**. 158; C. **90**. I. 536). Eine weitere Substituierung von Wasserstoff in dieser S. durch Jod oder einen anderen Substituenten gelang nicht. Die Stellung der Sulfogruppe wurde durch Umwandlung in Tetrahydrochinolin-ana-sulfos. mittels erschöpfender Reduktion nachgewiesen (in Gemeinschaft mit G. J. Taunay). — Salze: $(NaO)^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3Na^5 + 1^1/_2H_2O$; flache Nadeln aus A.; sll. in W. — $(KO)^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3K^5 + 1^1/_2H_2O$; gelbe, glänzende Nadeln aus W. oder A.; in W. viel weniger l. als das basische Na-Salz. — $(HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3{}^5)_2Ca + 2H_2O$; grofse, farblose, rhombische Prismen aus verd. A. $(HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3{}^5)_2Ba + 2H_2O$; grofse, rhombische Prismen. — $HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3{}^5\cdot Ag$, farblose, schwere Nadeln; wl. in sd. W. — $(HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3{}^5)_2Pb + {}^1/_2H_2O$, schwere, gelbe Nädelchen. — Das neutrale Cu-Salz ist ein grüner, mikrokrystallinischer, wasserfreier Nd. — $(HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_3)_2Co + {}^1/_2H_2O$; dünne, rosa Nädelchen. — Das Ni-Salz bildet grasgrüne, lange Prismen, zl. in sd. W. — Anilinsalz, gelbbraune Prismen. Ester liefsen sich von dieser S. nicht gewinnen. — Das *p-Oxychinolin-ana-sulfonchlorid* wurde vorläufig nur als Öl gewonnen; es liefert mit NH_3 in Chloroformlsg. *p-Oxychinolin-ana-sulfamid*, $HO^4\cdot C_9H_5N\cdot SO_2{}^5\cdot NH_2$, kleine, weifse Nädelchen aus Ä.; F. 69—70°. — Die Kalischmelze der p-Oxychinolin-ana-sulfos. liefert ein amorphes, braunes Prod., F. gegen 310°, vielleicht das betreffende Dioxychinolin. — Oxydation liefert *Chinolinsäure*, rauchende HNO_3 in der Kälte ana-Nitro-p-oxychinolin, F. 137°, unter Ersetzung der Sulfogruppe; durch verd. HNO_3 (D. 1,1) tritt diese Rk. erst bei 120—130° ein. — Die Einw. von Brom führt immer unter Eliminierung der Sulfogruppe zum *ana-Brom-p-oxychinolin* (Nädelchen, F. 186°) Brom-p-oxychinolin-ana-sulfos. und Dibrom-p-oxychinolin (vgl. Claus und Posselt, J. pr. Chem. [2.] **41**. 160; C. **90**. I. 536) existieren nicht. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 509—24. 12/7. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Rassow.

Ad. Claus und **Ad. Kaufmann** (177.), *Über Methylloretin und Lorenit.* Während in manchen Chinolinderivaten die Besetzung der p-Stellung eine Substituierung in der benachbarten m-Stellung verhindert (vgl. p-Oxychinolin-ana-sulfos. in dem vorstehenden Ref.), ist eine derartige Beeinflussung durchaus nicht so allgemein, wie z. B. beim Naphtalin, sondern hängt vielmehr von der Natur des in

p-Stellung befindlichen Substituenten ab. p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfos. liefert bei der Jodierung glatt *p-Methyl-m-jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure (Methylloretin)* $CH_3{}^4\cdot J^3\cdot OH^2\cdot C_9H_3N\cdot SO_3H^6 + H_2O$. Die p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfos. erhält man in quantitativer Ausbeute aus o-Oxy-p-toluchinolin (F. 96°); sie liefert, nach dem Loretinverfahren jodiert, glatt Methylloretin. Gelbe, glasglänzende Nadeln oder glitzernde Schüppchen, je nach der Abscheidung aus konz. oder verd. Lsg. des Na-Salzes; zers. bei 195—220° unter Jodabscheidung, die etwas leichter als beim Loretin erfolgt; unl. in Ä. und Bzl., swl. in A. und W. Läſst sich aus konz. H_2SO_4 bei vorsichtigem Arbeiten umkrystallisieren; giebt mit Fe_2Cl_6 intensiv grüne Farbe und wird durch Salpeters. in p-Methyl-m-ana-dinitro-o-oxychinolin (gelbe Krystalle, F. ca. 237°) umgewandelt. Permanganat oxydiert zu Pyridin-α-β-dicarbons. (F. ca. 18?). — Die Salze sind in Farbe und Wassergehalt den Loretinsalzen nicht ganz entsprechend. — $CH_3{}^4\cdot J^3\cdot HO^2\cdot C_9H_3N\cdot SO_3{}^6\cdot Na$, orangegelbe Kryställchen, zers. gegen 180°. — $CH_3{}^4\cdot J^3\cdot NaO^2\cdot C_9H_3N\cdot SO_3{}^6\cdot Na$, fast farbloses Krystallpulver, zers. gegen 270°. — $CH_3\cdot J\cdot HO\cdot C_9H_3N\cdot SO_3K + {}^1/_2 H_2O$, orangefarbene Nädelchen. — $CH_3\cdot J\cdot$ $KO\cdot C_9H_3N\cdot SO_3K + {}^1/_2 H_2O$, fast farbloses Krystallpulver; sll. in W. — $CH_3\cdot J\cdot$ $HO\cdot C_9H_3N\cdot SO_3\cdot NH_4$, orangefarbene Nädelchen. — Das basische Ammoniumsalz war nicht fest zu erhalten. — Die Salze mit alkal. Erdmetallen sind wl. u. werden durch doppelte Umsetzung gewonnen, die neutralen Salze zers. sich gegen 160 bis 170°, die basischen erst gegen 300°. $(CH_3\cdot J\cdot HO\cdot C_9H_3N\cdot SO_3)_2Ca$, orange Kryställchen. —

$CH_3\cdot J\cdot O\cdot C_4H_3N\cdot SO_3$
Ca

, farbloses Krystallpulver. — $(CH_3\cdot J\cdot HO\cdot C_4H_3N\cdot SO_3)_2Ba$ $+ H_2O$, rotorange Kryställchen, enthält, lufttrocken, vielleicht noch 2 Mol. H_2O. —

$CH_3\cdot J\cdot O\cdot C_9H_3N\cdot SO_3$
Ba

, ähnlich dem basischen Ca-Salz. — $(CH_3\cdot J\cdot HO\cdot C_9H_3N\cdot$ $SO_3)_2Sr + H_2O$, orangefarbenes Krystallpulver. —

$CH_3\cdot J\cdot O\cdot C_9H_3N\cdot SO_3$
Sr

, ähnlich dem Ca-Salz.

p-Jod-ana-oxychinolin-o-sulfosäure (Lorenit), $HO^5\cdot J^4\cdot C_9H_4N\cdot S^2O_3H$, ist mit Loretin isomer, verhält sich sehr ähnlich und wird genau wie dieses aus ana-Oxychinolin-o-sulfosäure gewonnen. Gelbe Nadeln oder Blättchen, große Krystalle aus konz. H_2SO_4 beim Verdünnen mit W.; Zers. tritt bei 210—230° ein; in W. etwas leichter l. als Loretin. — Die Beständigkeit der Salze ist so groſs, wie beim Loretin; die roten neutralen Salze scheiden bei 190—250°, die basischen erst bei höherer Temperatur Jod ab. — $HO^5\cdot J^4\cdot C_9H_4N\cdot S^2O_3Na$, karminrote Blättchen; zl. in W. — $NaO\cdot J\cdot C_9H_4N\cdot SO_3Na + 4H_2O$, citronengelbes Pulver; ll. in W. — $HO\cdot J\cdot C_9H_4N\cdot$ $SO_3K + 2H_2O$, orange Krystalle. — $KO\cdot J\cdot C_9H_4N\cdot SO_3K$, citronengelbe Krystallmasse, sll. in W., unl. in A.; wird durch CO_2 leicht in neutrales Salz verwandelt. — $(HO\cdot J\cdot C_9H_4N\cdot SO_3)_2Ca + x\,H_2O$, orangeroter Krystallnd. — $J\cdot C_9H_4N{<}{}^{O-}_{SO_3}{>}Ca +$ $4H_2O$, gelbe Nadeln. — $(J\cdot HO\cdot C_9H_4N\cdot SO_3)_2Ba$, ziegelroter Nd. — $J\cdot C_9H_4N{<}{}^{SO_3}_{O-}{>}Ba$, gelblichweiſser Nd. — Neutrales Sr-Salz ist ziegelrot und basisches Sr-Salz ist gelblichweiſs.

Bei äuſserlicher *Anwendung* von *Loretinpräparaten* ist niemals Jod im Harn gefunden worden, dagegen bei innerlicher Verabreichung aber je nach Umständen in verschiedener Menge. Zum Nachweis von Loretin und Methylloretin im Harn bedarf man für die Jodabscheidung ca. 6—8-mal mehr HNO_3, wie für die entsprechende Jodmenge, wenn das Jod als KJ vorhanden ist. Die HNO_3-Menge nimmt mit der

Verdünnung stark zu. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 524—41. 12/7. [Anfang Juni.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) RASSOW.

Arthur George Perkin, *Apiin und Apigenin*. (J. Chem. Soc. London **71**. 805 bis 818. — C. **97**. I. 653; II. 312.) BODLÄNDER.

Arthur G. Perkin und **H. W. Martin**, *Rhamnazin*. (J. Chem. Soc. London **71**. 818—22. Juli. Yorkshire College. — C. **97**. II. 313.) BODLÄNDER.

E. Bandow, *Über einige Abkömmlinge des Isonarkotins und eine neue Base: Das Hydrodikotarnin*. Verss., das von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 183. 2042; C. **96**. I. 558; II. 842) aus Opiansäure und Hydrocotarnin dargestellte, inaktive *Isonarkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7$, mittels Weins. oder Traubens. in optisch aktive Komponenten zu spalten, schlugen fehl; die aus den folgenden Salzen abgeschiedene Base erwies sich, in $CHCl_3$-Lsg. untersucht, immer als inaktiv. — *Saures d-weinsaures Isonarkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_4H_6O_6 + 3^1/_2 H_2O$, in W. zll. Nadeln, F. ca. 180°. — *Saures l-weinsaures Isonarkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_4H_6O_6 + 3^1/_2 H_2O$, Blättchen, F. ebenfalls ca. 180°, zll. in W. — *Saures traubensaures Isonarkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_4H_6O_6$ (Krystallw. nicht bestimmt), in k. W. fast unl. Nadeln. — Ebensowenig gelang es, nach dem Vorgange von ROSER (LIEBIG's Ann. **247**. 169; C. **88**. 1272), welcher das Narkotinäthylhydroxyd in ψ-Homonarceïn überführte, durch Stehenlassen des Isonarkotinäthyl- und -methylhydroxyds mit W. eine neue Base zu erhalten. — *Isonarkotinäthyljodid*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5J$, aus Isonarkotin und C_2H_5J in alkoh. Lsg. bei 80—100°. In A. und W. ll. Krystalle, F. 183°. — *Isonarkotinäthylchlorid*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5Cl$, aus dem Jodid u. AgCl, gelbliche M. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$, amorpher, orangegelber Nd. — *Isonarkotinäthylhydroxyd*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5OH$, aus dem Jodid und feuchtem Ag_2O. Sirupöse, sehr zerfliefsliche M., die nach einiger Zeit fest wird; zeigt mit konz. Schwefels. nicht mehr die für Isonarkotin charakteristische Rotfärbung. — *Isonarkotinmethyljodid*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3J$, Nadeln, F. 212°. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$. — *Isonarkotinmethylhydroxyd*, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3 \cdot OH$, hellgelbe, sehr zerfliefsliche M.

Läfst man ca. 82% H_2SO_4-haltige Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur oder eine 73%ige S. eine halbe Stunde bei etwa 80° auf *Hydrocotarnin* einwirken, so erhält man nach folgender Gleichung:

$$2C_{12}H_{15}NO_3 + O = C_{24}H_{28}N_2O_6 + H_2O$$

eine neue Base, das *Hydrodicotarnin*, $C_{24}H_{28}N_2O_6$, hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl., F. 211°, ll. in A., $CHCl_3$, wl. in Bzl., unl. in Ammoniak. — *Salze*. Bromhydrat, $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HBr$, Nadeln, F. 218—220°. — Jodhydrat, $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HJ$, gelbliche Nadeln, F. 227—229°. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$, orangegelber Niederschlag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1745—49. 26/7. [5/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

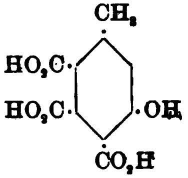
Hooper Albert Dickinson Jowett, *Einige neue Goldsalze des Hyoscins, Hyoscyamins und Atropins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 313.) Die dunkelroten Prismen des *Hyoscinhydrobromidgoldchlorids*, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr \cdot AuCl_3$, schm. unter Zers. bei 215°, sind l. in sd. W. und Aceton, wl. in h. und k. A. und k. W. Die Zus. bleibt dieselbe bei Anwendung verschiedener Mengen von Goldchlorid u. wird auch durch viel freie Salzs. nicht modifiziert. Setzt man aber einen Überschufs von Bromwasserstoff zu, so findet eine Umsetzung des Goldchlorids mit dem Bromwasserstoff statt, u. es entstehen schokoladenbraune Prismen von *Hyoscinauribromid*, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr \cdot AuBr_3$, F. 210° unter Zers., wl. in k. W. In analoger Weise wurden dargestellt: *Hyoscyaminhydrobromidgoldchlorid*, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr \cdot AuCl_3$, gelbrote Schuppen, F. 164°. *Hyoscyaminauribromid*, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr \cdot AuBr_3$, ähnlich dem Hyoscinsalz, F. 115—120°, l. in h., wl. in k. W. *Atropinhydrobromidgoldchlorid*,

$C_{17}H_{22}NO_3 \cdot HBr \cdot AuCl_3$, rotbraune Schuppen, F. 144°. *Atropinauribromid*, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr \cdot AuBr_3$, schokoladenbraune Prismen, F. 120°. Die Goldchloridverbb. schmelzen etwas höher, als die Aurichloride, während die Auribromide von Atropin und Hyoscyamin niedrigeren F. besitzen.

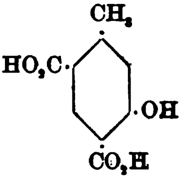
Dafs die Goldsalze nicht Mischungen der Aurichloride mit den Goldchloriden sind, sondern Verbb., geht aus folgenden Umständen hervor. Der Goldgehalt des Salzes wird durch Umkrystallisieren nicht geändert. Mischungen aus 3 Tln. des Aurichlorids mit 1 Tl. des Auribromids unterscheiden sich von den Hydrobromidgoldchloriden in Farbe u. Aussehen. Fällt man letztere Salze fraktioniert, so haben die einzelnen Fraktionen gleiche Farbe. Die Hydrobromidgoldchloride von Atropin und Hyoscyamin haben scharfen F., der höher liegt, als die F. der Aurichloride u. Auribromide. Fällt man das Gold mit Schwefelwasserstoff, so enthalten die aus dem Filtrat abgeschiedenen Salze kein Chlor und geben auf Zusatz von Aurichlorid einen Nd., der mit dem ursprünglichen Salz identisch ist. Das rote Salz wird aus verd. Lsgg. nicht gefällt, sondern bleibt gelöst. Das findet sowohl in Ggw. eines kleinen, als eines grofsen Überschusses von Salzs. statt. (J. Chem. Soc. London 71. 679 bis 682. Juli. London.) BODLÄNDER.

C. Liebermann u. **H. Voswinckel**, *Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes. II.* Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 688; C. 97. I. 929). Die von den Vffn. l. c. ausgesprochene Vermutung, dafs die von ihnen bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffes mittels K-Persulfat erhaltenen SS.: *Cochenillesäure*, $C_{10}H_8O_7$ und *Coccinsäure*, $C_9H_8O_5$, Tri-, bez. Dicarbonss. des m-Kresols darstellen könnten, hat sich als zutreffend erwiesen. Wie jetzt ausführlich dargelegt wird, ist die *Cochenillesäure* eine *Homooxyhemimellithsäure* der Formel I., die — neuerdings auch durch Einw. von W. bei höherer Temperatur aus ihr gewonnene — *(α)-Coccinsäure* eine *Oxyuvitinsäure* der Konstitution II. Bezüglich der *Konstitution des Carminrots* begründen

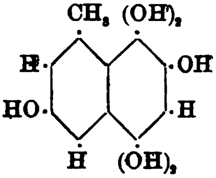
I.



II.

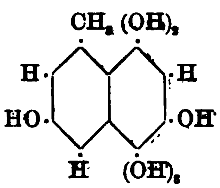


III.

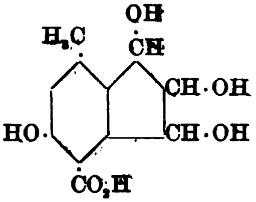


die Vff. ihre Ansicht, dafs letzteres kein Naphtochinonderivat (III. oder IV.), wie v. MILLER u. RHODE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2647; C. 94. I. 46; vgl. auch das folgende Ref.), sowie SCHUNCK u. MARCHLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2979;

IV.



V.

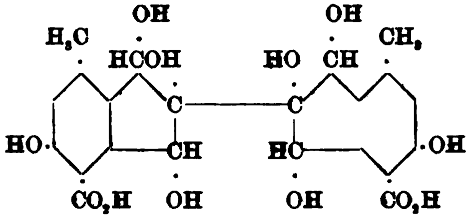


C. 94. II. 1043) annehmen, sein dürfte, sondern ein Abkömmling des Hydrindens, dem bei Annahme der Formel $C_{11}H_{12}O_6$ die Konstitution V., bei Annahme der auch sehr möglichen Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ [vgl. hierzu Analysen und Molekulargewichtsbestimmung des Carminrots in der im folgenden Referat wiedergegebenen Ar-

heit von v. Miller u. Rohde (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1759)] aber Kostitution IV. zu geben wäre.

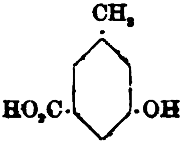
Salze der Cochenillesäure. Die Schwierigkeit, gute Analysenzahlen zu erhalten, der die Vff. anfänglich bei der Analyse dieser Substanzen begegnet sind, hat sich jetzt durch die Erkenntnis überwinden lassen, daſs die Salze der Cochenillesäure das Krystallwasser ganz ungewöhnlich fest halten (das Ca-Salz z. B. bei 130° noch 7 Mol. H_2O). — Ag-Salz, $C_{10}H_6O_7 \cdot Ag_2 + H_2O$. Weiſser Nd.; giebt bei 75° das Krystallwasser nicht ab. — Ca-Salz $(C_{10}H_6O_7)_2 \cdot Ca_3 + 7H_2O$ (bei 130°). Nädelchen aus W.; wird erst bei 180° wasserfrei. — Ba-Salz $(C_{10}H_6O_7)_2 \cdot Ba_3 + 2H_2O$ (bei 130°). Nadeln aus h. W.; wird ebenfalls erst bei 180° krystallwasserfrei. — Die Cochenilles. läſst sich, wie es auch die V. Meyer'sche Theorie verlangt, nach der Methode von E. Fischer nicht esterifizieren; man muſs ihre *Ester* (Trimethylester, $C_6H \cdot (CH_3) \cdot (OH) \cdot (COO \cdot CH_3)_3$, Krystalle; F. 78—80°. — Äthylester, $C_6H \cdot (CH_3) \cdot (OH) \cdot (COO \cdot C_2H_5)_3$,

VI.

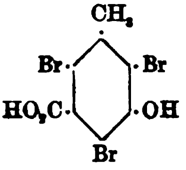


farbloses, zähes Öl) durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Jodalkylen darstellen. In Alkalien löst sich der Äthylester nur langsam auf, wobei er partiell verseift wird denn SS. fällen aus diesen Lsgg. die *Cochenillediestersäure*, $C_6H \cdot (CH_3) \cdot (OH) \cdot (COO \cdot C_2H_5)_2 \cdot COOH$ (Blättchen oder Nadeln aus W.; F. 136—137°) aus, die mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung giebt und in ammoniakal. Lsg. durch $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ nicht gefällt wird. — *Acetylcochenillesäure*, $C_6H \cdot (CH_3) \cdot (O \cdot COCH_3) \cdot (COOH)_3$, bildet sich beim zweistündigen Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Blättchen aus Bzl. und Lg.; F. ca. 140°; leicht zers. — Erhitzt man Cochenillesäure mit W. auf 170°, so entsteht, wie eingangs erwähnt wurde, hauptsächlich *α-Coccinsäure* (II.), die bei 290° schm. und sich identisch erwies mit der Oxyuvitins. von Oppenheim und Pfaff (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 938; C. 75. 662). Sie wird von $FeCl_3$ rot gefärbt, giebt, mit Resorcin verschmolzen, keine Fluoresceïnrk. u. wird bei 200° gröſstenteils in *m-Kresol*, $C_6H_4(CH_3)^1 \cdot (OH)^3$ u. CO_2 gespalten. Erhitzt man Cochenilles. jedoch 2—3 Stunden mit W. auf 200—210°, so verliert dieselbe 2 Mol. CO_2 und geht in *symm. Kresotinsäure* (VII.) (F. 210°) über, die sich auch durch Reduktion der *Tri-*

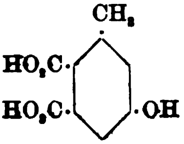
VII.



VIII.



IX.



bromkresotinsäure (VIII.) mit Na-Amalgam und W. gewinnen läſst. — Beim Sublimieren von Cochenillesäure oder beim Erhitzen derselben auf 250—260° entsteht das *Anhydrid der β-Coccinsäure*, $C_6H_2 \cdot (CH_3) \cdot (OH) <_{CO}^{CO}> O$ (Krystalldrusen aus Bzl.; F. 166—168°), welches beim Kochen mit W. oder Auflösen in Alkali die *β-Coccin-*

säure (IX.) liefert (F. 155—157°; ll. in W.; wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt, giebt dagegen die Fluoresceïnrk. — Ag-Salz $C_9H_6O_5 \cdot Ag_2$. Weifser, pulveriger Nd.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1731—44. 26/7. [12/7.*] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

W. v. Miller und **Rohde**, *Über Carminsäure.* Eine Reihe von Thatsachen (Analyse reinster Karmins. und einiger Derivate derselben — Zus. des Anilin- und Chinolinsalzes — das bei energischter Acetylierung entstehende Prod. ist noch eine S. — Bestimmung des Molekulargewichts) hat die Vff. zu der Überzeugung gebracht, dafs ihre Carminsäureformel $C_{11}H_{12}O_6$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2655; C. **94**. I. 46; vgl. die Formeln III. und IV. im vorangehenden Ref.) nicht zutreffend ist; sie ziehen deshalb jetzt hauptsächlich die Formeln einer Carbons. $C_{24}H_{22}O_{14}$ und event. $C_{24}H_{20}O_{13}$ in Betracht, mit welchen ihre Resultate gut stimmen. [Anm. Auch auf die LIEBERMANN-VOSWINCKEL'sche Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ (vgl. im vorangehenden Ref. Formel VI.) passen ihre Analysenzahlen noch leidlich, die der Okto-Acetylverb. sogar recht gut. D. Ref.]. — Ganz reine *Carminsäure* erhält man aus der besten Handelsware, wenn man dieselbe in ihrem fünffachen Gewicht W. löst, filtriert, unter Umschütteln das vierfache Gewicht des W. an Eg. zumischt, wieder filtriert und dann über Schwefels. krystallisieren läfst, wobei man das zuerst Ausfallende beseitigt. Man gewinnt die S. so in mehr, als millimeterlangen, prachtvoll granatroten, schief abgeschnittenen Prismen, die im durchfallenden Licht orangerot sind und gerade Auslöschung zeigen. In k. W. ist die reine S. wl.; beim Trocknen im Vakuum oder im H-Strom bei höherer Temperatur färbt sie sich dunkel, beim Stehen an der Luft nimmt sie jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Das Molekulargewicht der S. wurde nach der Siedemethode in A. zu 479 u. 514 gefunden. — *Anilinsalz*, $C_{24}H_{22}O_{14}$ (oder $C_{24}H_{20}O_{13}$)$\cdot C_6H_5NH_2$. Beim Einwirken von Anilin auf die Lsg. der S. in möglichst wenig 50%igem A. wurde ein Anilinsalz von der angegebenen Zus. (rote Nadeln aus 50%ig. A., F. ca. 190° u. Z.) erhalten, während SCHUNCK u. MARCHLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2981; C. **94**. II. 1044) ihrem Anilid (von den gleichen Eigenschaften) die Zus. $C_{17}H_{19}NO_6$, bezw. $C_{17}H_{13}NO_3 + 3H_2O$ zuschreiben. — *Chinolinsalz*, $C_{24}H_{22}O_{14} \cdot C_9H_7N$, rote Schuppen, F. gegen 220° unter Zers. — *Acetylverbindungen.* Erhitzt man Karmins. mit ihrem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ oder konz. Schwefels. bis zur Lsg., so erhält man ein Gemisch von zwei Acetylverbb., die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol trennen lassen und selbst durch stark verd. Alkali sofort verseift werden. Das nur in sehr geringer Menge entstehende Acetylprod. $C_{24}H_{16}O_{14}(CO \cdot CH_3)_6$ krystallisiert in mkr., goldgelben, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die gegen 210° unter Zers. schmelzen; beim weiteren Acetylieren geht es in die als Hauptprod. erhaltene zweite Acetylverb. $C_{24}H_{12}O_{13}(CO \cdot CH_3)_8$ über, hellgelbe, konzentrisch gruppierte Nadeln, die zwischen 155 und 156° schm. und stark saure Eigenschaften besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1759—66. 26/7. [10/7.] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Über die Zusammensetzung des Curcumins.* Vff. reinigen das Curcumin durch abwechselnde Krystallisationen aus Bzl. und Methylalkohol und erhalten die reine Verb. aus letzterem Mittel entweder in grofsen, orangegelben Prismen oder in lebhaft roten Nädelchen, F. 183° (JACKSON u. MENKE beobachten 178°). Während JACKSON und MENKE für das Curcumin die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ aufstellen, ermitteln Vff. für diese Verb. durch Analysen und Methoxylbestimmungen die Formel $C_{21}H_{20}O_6$ oder $C_{19}H_{14}O_4(OCH_3)_2$. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid erhalten Vff. *Diacetylcurcumin*, $C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 170—171°, neben einem harzigen Prod. von unbestimmter Zus., welches jedenfalls die Monoacetylverb. nicht enthält. Durch Einw. von Jodmethyl

und KOH auf dem Wasserbade unter Druck entsteht in geringer Menge *Dimethylcurcumin*, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 135°, unl. in KOH. Auch mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert das Curcumin. Das mit Hydroxylamin entstehende Prod. schm. bei 178° u. entspricht der Formel $C_{21}H_{19}NO_6$. (Gaz. chim. ital. **27**. I. 561—67. 12/7. [März.] Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

Physiologische Chemie.

Balland, *Zusammensetzung der Bohnen, Linsen und Erbsen.* Die Resultate der ausgeführten Analyse befinden sich in der folgenden Tabelle:

	Bohnen		Linsen		Erbsen	
	Min. Prozente	Max. Prozente	Min. Prozente	Max. Prozente	Min. Prozente	Max. Prozente
Wasser	10,00	20,40	11,70	13,50	10,60	14,20
Stickstoffhaltige Produkte .	13,81	25,16	20,32	24,24	18,88	23,48
Fette Produkte	0,98	2,46	0,58	1,45	1,22	1,40
Zucker und Stärke . . .	52,91	60,98	56,07	62,45	56,21	61,10
Cellulose	2,46	4,62	2,96	3,56	2,90	5,52
Asche	2,38	4,20	1,99	2,66	2,26	3,50
Mittleres Gewicht von 100 Körnern .	20,00 g	134,60 g	2,49 g	6,56 g	15,46 g	50,00 g

(C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 119—21. [12/7.*].) FROMM.

Leclerc du Sablon, *Über die Orchideenknollen.* Die Knollen sind die Reserveorgane der Orchideen; Vf. prüft deren Zus. in den verschiedenen Vegetationsstadien. Aus den Resultaten ergiebt sich, daſs während der Periode der B. der Knollen in denselben Stärke auf Kosten des Zuckers zu entstehen scheint, während der darauffolgenden Ruheperiode (im Sommer) fehlt der Zucker gänzlich in den Knollen. In der Periode der Zerstörung der Knollen endlich wird die Stärke aufgelöst u. unterliegt einer Reihe von Umwandlungen, welche über die Saccharose zur Glucose führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 134—36. [12/7.*].) FROMM.

Frédéric Landolph, *Optische Untersuchung des Harnes; positiv und negativ thermooptischer, diabetischer Zucker.* (Auszug.) Der *positiv thermooptische Zucker*, oder eigentliche diabetische Zucker, soll nach Vf. schon bei sehr niedrigen Temperaturen vergären u. das doppelte Reduktionsvermögen wie der Traubenzucker zeigen; prüft man diesen Zucker oder Harn, welcher denselben enthält, im Polarimeter bei gewöhnlicher Temperatur und dann nach dem Kochen noch einmal, so ergiebt sich eine Zunahme der optischen Fähigkeiten oft um mehrere Grade. Die Bestimmung des Zuckers nach FEHLING ergiebt zu hohe Resultate, u. zwar um so mehr, als der diabetische Zucker über den ihn begleitenden negativ thermooptischen Zucker überwiegt. Vf. will daher das Verf. von FEHLING nicht mehr für die Harnanalyse verwenden, einmal, weil es nicht exakt ist, ferner, weil es Harne giebt, welche stark reduzieren, ohne Zucker zu enthalten, u. umgekehrt Harne, welche Zucker enthalten, ohne zu reduzieren. Manche Harne reduzieren schon bei 50°, die diabetischen Harne bei 71—76°, die normalen Harne bei 100° nach 1—4 Min. langem Kochen. Auch die Eigenschaften des Kupferoxyduls sind nach Vf. verschieden je nach seiner Erzeugung mittels diabetischen Zuckers einerseits oder Traubenzucker, Handelszucker, Harns., Uraten, Harnstoff etc. andererseits. — Der eigentliche diabetische Zucker ist immer begleitet von einer gewissen Menge *negativ thermooptischem Zucker*, welcher viel langsamer wie diabetischer Zucker vergärt, aber nicht mit Traubenzucker identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 118—19. [12/7.].) FROMM.

O. Bürki, *Über den Einfluſs der Individualität und der Fütterung auf die Beschaffenheit des Milchfettes, sowie auf die Gröſse und die Menge der Fettkügelchen in der Milch.* Mit dem Gehalte des Milchfettes an wasserunlösl. Fettss. erhöht sich im allgemeinen auch die Jodzahl, sowie F. und E.; dagegen vermindert sich die Sättigungszahl der flüchtigen Fettss. und die Verseifungszahl. Die Beschaffenheit des Milchfettes und die Gröſse u. Zahl der Fettkügelchen ist im hohen Grade vom Stadium der Laktation abhängig; je weiter dasselbe vorgerückt ist, um so niedriger die Sättigungszahl der flüchtigen Fettss., die Verseifungszahl und um so geringer die Gröſse der Kügelchen, um so höher dagegen der Gehalt an in W. unl. Fettss. und an Oleïn, F. u. E., sowie Zahl der Fettkügelchen. Ein bestimmter Zusammenhang zwischen Gröſse der Fettkügelchen und Milchfettbeschaffenheit ist durch die Unters. zwar nicht festgestellt, erscheint aber dennoch nicht unwahrscheinlich. (Landw. Jahrb. Schweiz **10.** 21; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12.** 7—8.) Prosk.

Orazio Modica, *Über die Wirkung von Salicylaldehyd, Salicylaldoxim und Acetoxim als Beitrag zur Kenntnis der NOH- oder Oximgruppe.* Vf. prüft die physiologische Wirkung von Salicylaldehyd und dessen Oxim an Fröschen und Hunden u. findet, daſs der Salicylaldehyd hauptsächlich Erscheinungen der Paralyse hervorruft, während dessen Oxim Erregungserscheinungen u. erst zuletzt, bei starken Vergiftungen, Paralyse veranlaſst. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Beobachtungen von Curci über die physiologische Wirkung der Oximgruppe. Die physiologische Wirkung des Acetoxims scheint den Beobachtungen von Curci zu widersprechen; Vf. beobachtet nach der Darreichung von Acetoxim Aceton im Harn und glaubt daher, die physiologische Wirkung des Acetoxims auf die des Acetons zurückführen zu dürfen, womit der Widerspruch gegen die Beobachtungen von Curci seine Erklärung finden würde. (Annali Chim. Farm. **26.** 289—301. Juli. [1896.] Catania. Univ.-Lab. f. Pharmakol. [Prof. A. Curci].) Fromm.

R. A. Cripps, *Über den Einfluſs der Borsäure auf die Thätigkeit der Verdauungsfermente.* Als Beitrag zu der noch immer viel umstrittenen Borsäurefrage hat Vf., wie zum Teil schon O. Hehner vor 7 Jahren versucht hat, die Einw. von H_3BO_3 auf die digestive Wirkung von 1. stärkelösenden Fermenten (Malzaufguſs u. Speichel); 2. proteolytischen Fermenten (Pepsin und Zymin); 3. Milchgerinnungsferment (Chymosin) studiert. — 1a. Malzaufguſs. Bei Ggw. von 0,01—1% H_3BO_3 war die Umwandlung der Stärke nach 12 Minuten vollständig, nach 10 Minuten dagegen noch unvollständig. — 1b. Speichel. Alle Stärke war umgewandelt:

Bei 0,2%	0,5 und 1%	0,01 und 0,05%	0,02%	0,1 und 0%	H_3BO_3 .
In 8,5	9	10	10,5	11,5	Minuten.

2a. Pepsin. Es ergab sich, daſs selbst 1% H_3BO_3 die peptische Verdauung von Hühnereiweiſs nicht verzögert. — 2b. Zymin. Die Peptonisierung von Milcheiweiſsstoffen war selbst bei Gegenwart von 1% H_3BO_3 in $2^1/_2$ Stdn. vollständig. — 3a. Milchgerinnungsferment. Benutzt wurde Blumenthal's Chymosin. Selbst eine Menge von H_3BO_3, welche die zur Präservierung von Nahrungsmitteln erforderliche Menge weit übersteigt, beeinfluſst das Chymosinferment nicht ungünstig. — Vf. macht aber darauf aufmerksam, daſs die Frage noch zu studieren ist, in wie weit die in den Kreislauf aufgenommene H_3BO_3 schädlich wirkt. Unter diesem Vorbehalt möchte Vf. die Konservierung von Nahrungsmitteln durch H_3BO_3 nicht als Fälschung aufgefaſst wissen. — Die Verss. Vf.'s stimmen mit den Erfahrungen Hehner's über den Einfluſs von H_3BO_3 auf die peptische Verdauung überein, auch mit den Ergebnissen H. A. Weber's (Journ. Americ. Chem. Soc. **1892.** 4), welcher fand, daſs H_3BO_3 von allen diesbezüglich geprüften SS. die geringste Einw. auf die Papaïnverdauung äuſsert. In der weiteren Discussion wurde die ablehnende Stellung der

Medizin zu der H_3BO_3-Konservierung berührt und endlich, namentlich von CASSAL, die Prinzipienfrage erörtert, ob man überhaupt Zusätze fremder Stoffe bei Nahrungsmitteln dulden könne. CASSAL verlangt zum mindesten Deklaration der Konservierungsmittel, glaubt aber, daſs auch dadurch nicht alle Gefahr für den Konsumenten beseitigt werde. Ehe nicht die Frage der physiologischen Wirkung von H_3BO_3 auf dem menschlichen Organismus endgiltig gelöst sei, wollen die englischen Analytiker noch mit einer Resolution zurückhalten. (Analyst **22**. 182—87. Juli. [5/5.*] London.)
HEFELMANN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Schloesing Sohn, *Über die Gärungen in aus festen Teilchen zusammengesetzten Medien.* In fl. Medien äuſsert sich der Verlauf der Gärung, gemessen durch die Intensität einer charakteristischen Rk., in dem Sinne, daſs sie zunächst wächst, ein Maximum erreicht und dann bis zur Erschöpfung des Mediums abnimmt. Dieselbe Gärung ist in dem nämlichen Medium ohne diesbezügliche Änderung nicht wieder hervorzurufen. In festen Medien ist der Verlauf ein anderer. Die Gärung nimmt zu, nimmt ab und scheint zu erlöschen, obwohl von einer Erschöpfung nicht die Rede sein kann. Rührt man dann die festen Partikel, welche die Gesamtheit des Mediums bilden, durcheinander, so beginnt die Gärung von neuem, verläuft wie vorher und kann beliebig oft durch Rühren wieder hervorgerufen werden. Vf. stellte durch Versuche fest, daſs bei diesem Umrühren die Durchlüftung und die damit verbundene Sauerstoffzufuhr nicht das wirksame Moment zur Erneuerung der Gärung sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 40—43.) HAEFCKE.

H. Schiönning, *Kölbchen für Gipsblockkulturen.* Die Art der Sporenbildung bei Hefekulturen läſst sich am allerbesten auf dem Gipsblock feststellen. Vf. giebt demselben eine andere Form als üblich, die darauf Bedacht nimmt, Verunreinigungen fernzuhalten. Zu diesem Zwecke werden sogen. FREUDENREICH'sche Kölbchen (Fig. 53) von 20 ccm Inhalt verwendet, in welchen der Gipsblock in Form eines Cylinders angebracht wird. Letzterer ist in seinem Durchmesser etwas kleiner, als der des Kölbchenhalses und mit Gipsbrei befestigt. Die Hefe wird auf das obere Ende des Cylinders, das zu diesem Zwecke etwas ausgehöhlt ist, mittels steriler Pipette aufgetragen. Um genügende Feuchtigkeit im Raume zu erhalten, füllt man durch den Tubus des Kölbchens in den damit verbundenen Wasserbehälter W. ein.

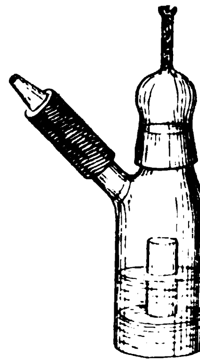


Fig. 53.

Bei dieser Anordnung waren die über Sporenbildung gemachten Beobachtungen die gleichen, wie beim alten Verf., die Kulturen blieben aber immer rein, auch wenn das Gefäſs öfter geöffnet wurde. (C. r. des travaux du laborat. de Carlsberg **4**. Lfg. 2; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Georges Jacquemin, *Entwickelung aromatischer Prinzipien durch alkoholische Gärung in Gegenwart gewisser Blätter.* Von der Ansicht ausgehend, daſs in den Blättern der Fruchtpflanzen (Äpfel, Birnen, Himbeeren etc.) die Produkte bereitet werden, welche den Früchten das Aroma verleihen, während die Blätter selbst doch das Aroma der Früchte nicht besitzen, schlieſst Vf., daſs in diesen Blättern glukosidartige Verbb. vorhanden sein könnten, welche, wenn sie während des Lebensprozesses

in der Frucht mit einer Diastase zusammentreffen, in Zucker und das aromatische Prinzip zerlegt werden. Das Experiment ergiebt in der That, dafs Apfel- oder Birnenblätter, welche man in gärende Zuckerlösung eintaucht, dieser Lsg. ein Äpfel- oder Birnenbouquet verleihen, so dafs man aus dem Prod. der Gärung einen Branntwein mit feinem Äpfel- oder Birnengeschmack destillieren kann. Ähnliche Experimente gelingen mit Weinlaub u. mit Himbeerblättern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 114—16. [12/7.].) FROMM.

A. Stutzer u. **R. Hartleb**, *Der Salpeterpilz* (Forts. zu Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 55. 161. 235; C. **97**. I. 554. 1243; II. 135). Die weiteren Ernährungsverss., die Vff. mit den nitrifizierenden Organismen anstellten, zeigten, dafs diese als Kohlenstoffmaterial die freie CO_2 der atmosphärischen Luft, die halbgebundene der Dicarbonate und die gebundene der Monocarbonate, sofern letztere in W. lösl. sind, verwerten. CO_2 des unl. $CaCO_3$ wurde, übereinstimmend mit den Verss. die GODLEWSKI mit $MgCO_3$ anstellte, von den denitrifizierenden Organismen nicht aufgenommen, sofern die über der Nährfl. befindliche Atmosphäre u. die Nährflüssigkeit selbst freie CO_2 nicht enthielt. Hiermit ist aber keineswegs gesagt, dafs die in W. unl. Carbonate in der Natur sich völlig indifferent verhalten müssen, da durch Nitrifikation u. somit Säureb. durch Oxydation der N-Verbb. immer CO_2 in Freiheit gesetzt werden wird. — Auch Glycerin, selbst wenn es in sehr geringer Menge anwesend ist, befähigt schon die Organismen, sich mit C zu versorgen, und aus Nitrit Nitrat zu bilden; gröfsere Mengen davon befähigt die Organismen, im Verein mit dem erzeugten Nitrat zu höheren vegetativen Bildungen zu gelangen, d. h. Mycelfäden zu erzeugen und die Form von Fadenpilzen anzunehmen.

Führt man die Verss., bei denen Glycerin u. dgl. als C-Quelle und Nitrit als N-Nahrung dient, unter Abschlufs der atmosphärischen Luft aus, so ist die Energie der mit gutem C und einem genügenden N-Material gefütterten Organismen so grofs, dafs sie den nötigen O gewaltsam dem Nitrit entnehmen, das schliefslich unter Entweichen von freiem N zerfällt. Die CO_2 des Dicarbonates ist ein geeignetes C-Material, um den Nitratbildner lebend zu halten und ihn zu befähigen, aus dem Nitrit das Nitrat zu erzeugen. Jedoch ist diese Arbeitsleistung nur dann möglich, wenn den Organismen aufserdem freier atmosphärischer O zur Verfügung steht, um die höhere Oxydationsstufe des N hervorzubringen. Ist letzteres nicht der Fall, so bleiben zwar die Organismen längere Zeit lebensfähig, sie sind aber dann physiologisch unwirksam. — Von den N-Verbb. ist das Ammoncarbonat ein schlechtes Material, um eine Nitrifikation herbeiführen.

Mit zunehmender Erschöpfung des Nährbodens (Lsg. von Gelatine in Kaliumphosphat-haltigem Leitungswasser) werden die aus den Sporen anfangs ausgewachsenen Mycelfäden, Kokken und Sporenschläuche kleiner; die Nitratbildung erfolgt erst später, wenn der Nährboden arm an assimilierbaren C-Verbb. geworden, und die gesamte Menge der l. organischen N-Verbb. zu Nitrat oxydiert ist. Die Formen der Organismen haben dann eine unbedeutende Gröfse, und findet die Nitratbildung ausschliefslich durch die sehr kleinen Kokken und Stäbchen statt. Die Nitriterzeugung ist keineswegs an die Form der Organismen gebunden, es kommt hierbei darauf an, welche Nahrung den Organismen geboten wird.

Vff. berichten noch über den in tropischen Boden vorkommenden Salpeterpilz. Nitratbildner aus Kameruner Erde erwiesen sich physiologisch u. morphologisch identisch mit den aus deutscher Erde isolierten Mikroben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 311—21. Bonn.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

P. Jannasch und **E. Kölitz**, *Über die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten u. Nitraten.* Vff. vervollständigen die Mitteilungen von JANNASCH und ASCHOFF über die quantitative Trennung von Chlor und Brom durch $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. (Z. anorg. Ch. **1.** 144; C. **92.** I. 763) dahin, daſs ein Zusatz von Acetaten das quantitative Freiwerden des Broms verhindert, ein Zusatz von Natriumnitrat oder -sulfat, dagegen der Rk. förderlich ist. (Z. anorg. Ch. **15.** 66—67. 15/7. [28/4.] Heidelberg. Univ. Lab.) MEYER.

P. Jannasch und **E. Kölitz**, *Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.* Zur gleichzeitigen Bestimmung der drei Halogene in organischen Substanzen werden letztere entweder nach CARIUS oder durch Verbrennen mit Ätzkalk aufgeschlossen. Für die Ausführung der Ätzkalkmethode geben Vff. detaillierte Anweisung. Besonders ist darauf zu achten, daſs man bei Ggw. von Jod einen Überschuſs von Salpeter beim Auflösen des Röhreninhalts vermeidet, weil sonst Jod frei wird und verloren geht. Das mit einem Gemisch gleicher Mengen konz. HNO_3 und 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. gefällte Halogensilber wird auf ein kleines Filter abfiltriert, ausgewaschen und dann mit dem Filter naſs mit 5—6 g reinem Ätznatron im Alberttiegel zu klarem Fluſs verschmolzen, wobei das Filter völlig verbrannt wird. Die Schmelze wird in W. gelöst, mit H_2SO_4 oder HNO_3 neutralisiert und die Lsg. dann nach der von JANNASCH und ASCHOFF angegebenen Destillationsmethode (siehe vorstehendes Ref.) analysiert. (Z. anorg. Ch. **15.** 68—70 15/7. [28/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Denigès, *Schneller Nachweis und Bestimmung der Borsäure (als Konservierungsmittel) in der Milch.* Nach E. H. FARRINGTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **1896.** 847) tritt die Acidität der Bors. Phenolphtaleïn gegenüber viel stärker in Ggw. der „Elemente der Milch“ hervor, als in wss. Lsg. Vf. sucht diese Erscheinung zu erklären. Fügt man einer normalen Milch 1,2 u. 3 g Bors. pro Liter hinzu, so sind die Aciditätsunterschiede in $^1/_{10}$-N.-Natronlauge ausgedrückt im Vergleich zur Acidität der normalen Milch für 20 ccm der Fll. 2,05, 4,15 und 6,5 ccm; diese Unterschiede sind geringer, als für eine Lsg. der Bors. in wss. Glycerin, wo sie betrugen für je 20 ccm $1‰$, $2‰$ und $3‰$ Borsäuregehalt 3,2, 6,45 u. 9,65 ccm $^1/_{10}$-N.-Alkali. Setzt man ferner zu einer borsäure- und phenolphtaleïnhaltigen Milch, die durch $^1/_{10}$-N.-Alkali bis zur schwachen Rotfärbung gebracht wurde, nach und nach neutrales Glycerin (ca. $^1/_4$ Vol. der Milchmenge betragend) hinzu, so verschwindet die Färbung, die erst wieder durch neue Mengen Alkali hervorgerufen wird. Um die anfangs vorhandene Rotfärbung in der Mischung wieder zu erhalten, ist eine Menge $^1/_{10}$-N.-Alkali erforderlich, welche genau liegt zwischen derjenigen, welche einerseits die borsäurehaltige Milch, andererseits das gleiche Volum einer wss., mit Borsäure in gleicher Menge versetzte Glycerinlsg. beansprucht. Diese neuen Daten gestatten einen schnellen Nachweis und die rasche Bestimmung der Bors. in der Milch.

20 ccm der zu untersuchenden Milch werden mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn u. $^1/_{10}$-N.-Natronlauge bis zur schwachen Rötung versetzt. Man teilt dann die Probe in zwei gleiche Teile, indem man letztere in zwei Röhrchen einführt. Zu dem einen Teil fügt man 2—3 ccm Glycerin; verschwindet nun die Färbung beim Schütteln sofort u. erscheint sie beim Zusatz von zwei Tropfen der Natronlsg. nicht wieder, so ist in der Milch Bors. vorhanden. Dieser Nachweis gelingt noch bei Ggw. von 0,2 g Bors. im Liter Milch. Handelt es sich um den Nachweis von Borax, so soll man zu 20 ccm Milch zunächst 1—2 ccm Salzs. oder Schwefels. zufügen und dann wie angegeben weiter verfahren.

Vf. stellte dann fest, daſs der Milchzucker der einzige Bestandteil der Milch ist, welcher die Acidität der Bors. zu steigern vermag, und giebt auf Grund weiterer Verss. folgendes Verf. zur **quantitativen Bestimmung** der Bors. in der Milch an. 20 ccm Milch werden mit 2—3 Tropfen Phenolphtaleïn und so viel $^1/_{10}$-N.-Natronlauge versetzt, bis eine sehr schwache Rötung entsteht; am besten stellt man dies durch Vergleich mit einer zweiten Probe Milch fest. Dann fügt man 10 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin und 90%igem A. hinzu und titriert mit dem Alkali bis zum Wiedererscheinen der Rotfärbung. Die zuletzt verbrauchte Alkalimenge wird notiert. Für die Berechnung der Borsäuremenge aus dem verbrauchten Alkalivolum bedient sich Vf. einer experimentell festgestellten Konstante (0,15), die man von letzterem abzieht. Bedeutet *n* den Alkaliverbrauch, so giebt (*n*—0,15) den Gehalt der Milch an Bors. bis auf 1 oder 2 dg genau an; sind z. B. 1,85 ccm $^1/_{10}$-N.-NaOH erforderlich gewesen, so sind in der Milch 1,85—0,15 = 1,70‰ Borsäure vorhanden. Die Bestimmung ist genau, sobald der Borsäuregehalt 3‰ nicht übersteigt, u. die Milch 4—5% Laktose enthält. Enthält sie mehr Laktose, so muſs die Milch nach einem Vorvers. entsprechend verd. werden, bei geringerem Milchzuckergehalt ist noch Laktose in Substanz zuzusetzen. Bei Boraxanwesenheit säuert man die Milch vor dem ersten Alkalizusatz an. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 49—54. 15/7.) PROSK.

Ad. Carnot u. **Goutal**, *Über die Verwendung von Kupfersalzen zur Vorbereitung der quantitativen Bestimmung verschiedener Elemente im Eisen und im Stahl.* Vf. beschreiben eine neue Anordnung des Vers. von BLAIR und DUDLEY, um Eisen in Kaliumkupferchlorür zu l., welche den Vorteil hat, die Lsg. zu beschleunigen, u. darin besteht, daſs die Lsg. im CO_2-Strome in einem Gefäſs vorgenommen wird, welches ein Platinblech enthält. Bei dieser Anordnung lösen sich Eisen u. Stahl bei 90—95° rasch u. vollständig; Kohlenstoff dagegen bleibt ungel. u. kann durch Verbrennung des Rückstandes bestimmt werden. Analog wird der Schwefel mit Hilfe einer schwach sauren Kupferkaliumchlorürlsg. isoliert, allenfalls durch HF von Kieselsäure befreit u. bestimmt. Ebenso findet man im Rückstand der Lsg. den Phosphor u. kann ihn als Molybdat bestimmen. Wird eine vollständig neutrale Kupferkaliumchlorürlsg. verwendet, so bleibt sämtliches Chrom im Rückstand und kann so quantitativ bestimmt werden. Endlich bleiben auch bei merklich saurer Lsg. Wolfram und Titan quantitativ im Rückstand, so daſs ihre Bestimmung ermöglicht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 75—80. [12/7.*].) FROMM.

Periole Torelli, *Analytische Winke über die Verfälschungen des Leberthrans vom Laberdan.* Der Leberthran wird mit dem Leberthran anderer Fische, auch mit dem Leberthran des Meerkalbes, welche weniger therapeutische Wirkung haben, verfälscht und auch wohl zur Verdeckung der Verfälschung mit Jod oder Jodiden versetzt. Um solche Verfälschungen zu entdecken, giebt Vf. Rkk. der verschiedenen Thrane mit H_2SO_4, mit HNO_3 und mit Lakmus an. Zugesetztes Jod oder Jodide gehen beim Schütteln des Öles mit W. oder A. in die wss. oder alkoh. Lsg. über Beim Veraschen des zu prüfenden Öles sollen sich die zugesetzten Jodide verflüchtigen, während das organisch gebundene Jod im Rückstand bleibt. (Boll. Chim. Farm. **36**. 417—18. 15/7. [Juni] Perugia.) FROMM.

G. Mercier, *Über die Bestimmung des Caseïns in der Frauenmilch.* 10 ccm der Milch zu 100 ccm 95%igem, mit zwei Tropfen Essigs. versetztem A. hinzugefügt, werden nach mehrstündigem Stehen durch ein tariertes Filter filtriert; der Nd. wird mit einem Gemisch gleicher Teile A. u. Ä., dann mit reinem Ä. gewaschen bei 100° getrocknet und gewogen. Genauer wird die Bestimmung, wenn man den N nach KJELDAHL im Nd. feststellt. Vf. hat nach diesem Verf. 9—12 g, sehr selten bis 16 g Caseïn im Liter Frauenmilch gefunden. (Repert. Pharm. [3.] **9**. 49; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 16.) PROSKAUER.

H. Höft, *Der Flensburger Milchprüfer.* Das Verf. ist eine Modifikation des GERBER'schen, bezw. BABOOCK'schen. Gleiche Teile Milch und Schwefels. (D. 1,82) werden gemischt, $1^1/_2$ ccm Amylalkohol zugefügt und nach abermaligem Mischen mit W. bis in den oberen Teil der Zentrifugierrohre aufgefüllt und wiederholt gemischt. Darauf schleudert man $1^1/_2$—2 Min. aus, stellt die Gläser in W. von 60—70° ein u. liest die Fettschicht ab. Das Verf. giebt genügend genaue Zahlen. (Molkereiztg. **11.** 33; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12.** 19.) PROSKAUER.

E. Meissl, *Die Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode u. die Butterkontrolle.* Aus diesem kritischen Aufsatz ist hervorzuheben, daſs Vf. über die Mittel- u. Grenzzahlen für unverfälschtes Butterfett sich dahin äuſsert, daſs die an der Wiener Versuchsstation in den letzten 18 Jahren gemachten Erfahrungen gezeigt hätten, die Zahl 26 sei als unterste Grenze für echte Butter in manchen Fällen zu hoch gegriffen. Verfasser weist auf die neueren Versuche SOXHLET's (Seite 431) hin, die den Einfluſs der Fütterung auf den Gehalt an flüchtigen Fettss. geklärt haben. Man soll jede Butter mit einem niedrigen Gehalt an Fettss. als verfälscht bezeichnen, sobald dem Produzenten nicht der Nachweis gelingt, die abnorme Beschaffenheit der Butter sei eine Folge der Wirtschaftsweise. (Chem. Rundsch. **1897.** 27; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12.** 27—28.) PROSKAUER.

Alfred Smetham u. **J. B. Ashworth**, *Über den Wert des Stickstofffaktors bei der Analyse zersetzter Milch.* Bei Unterss. im Interesse der Käserei fiel den Vff. die relative Konstanz in dem N-Gehalt der Mischmilch von Kuhherden verschiedener Güter zu verschiedenen Zeiten auf. Weiterhin ergab sich, daſs die B. der Milchs. schon im Anfangsstadium der Zers. erfolgt, und daſs etwa durch Zers. der Milch entstehendes NH_3 an Milchs. gebunden bleibt, also nicht verloren gehen kann, zumal auch freier N nicht entweicht. Im Mittel von 91 Verss. zeigte Milch, direkt von der Kuh, 0,24% freie Milchs., nach dem Kochen 0,11%, Abendmilch von der Satte am Abend 0,17%, am nächsten Morgen 0,19%. Um die Konstanz des N-Faktors darzulegen, untersuchten Vff. neun Milchsorten, die Herden aus einheitlichen oder gemischten Rassen entstammten, während eines Zeitraumes von 26 Wochen je sechsmal auf ihren N-Gehalt. Zur N-Bestimmung wurde die entfettete Trockensubstanz bei ADAMS' Verf. nach dem Verf. von KJELDAHL-GUNNING-ARNOLD in der Ausführungsweise HEHNER's benutzt. Als N-Faktor für Caseïn und Albumin diente 6,33. Es ergab sich in der That, daſs innerhalb 26 Wochen kein N-Verlust eintritt, und die N-Bestimmung in zersetzter Milch erlaubt daher, solange die Milch sauer ist, einen Rückschluſs auf den Caseïn- und Albumingehalt der frischen Milch mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit zu machen und somit die Fälschungsfrage bei zers. Milch zu lösen. Aus dem umfangreichen Analysenmaterial geht hervor, daſs mit Ausnahme der Milch von Holländer Kühen der niedrigste Prozentgehalt an Caseïn und Albumin 3,22% ist, im Durchschnitt aber 3,466% beträgt. Der Milchzuckergehalt schwankt von 4,01—4,97% u. beträgt im Mittel 4,45%. Immerhin unterliegt der N-Gehalt der Milch von Herden verschiedener Herkunft gröſseren Schwankungen (2,74—4,04%), als derjenige an fettfreier Trockensubstanz, welch' letzterer in erster Linie zur Entscheidung der Fälschungsfrage heranzuziehen ist bei frischer Milch. Bei zers. Milch dagegen wird man durch Bestimmung von N u. Mineralstoffen besser zum Ziele gelangen, als durch Bestimmung der Trockensubstanz unter Berücksichtigung einer Korrektur für die Zers., solange die Art der Zers. unbekannt ist. — In der Diskussion hebt DYER hervor, daſs die Unterss. der Vff. die RICHMOND'sche Erfahrung bestätigt hätten, nach welcher der Milchzuckergehalt die gröſste Konstanz aufweist. Das Verhältnis von N : fettfreier Trockensubstanz variiert von 1 : 14 (bei der Kerry-Rasse) bis zu 1 : 18 bei der Holländer Rasse, welcher Umstand alle Berücksichtigung verdiene. Im übrigen lege auch ALLEN den gröſsten Wert auf den

N-Gehalt bei zersetzter Milch. RICHMOND empfiehlt, die Frage besonders bei den Holländer Kühen noch näher zu studieren, bei deren Milch nach Verss. der New-Jersey-Vers.-Stat. der N-Gehalt deutlich unter 0,5%, die Asche unter 0,7% und die fettfreie Trockensubstanz häufiger unter 8% fällt. Alle Redner stimmen den Schlüssen der Vff. mehr oder weniger vollständig zu. (Analyst **22**. 172—82. Juli. [5/5.* London].) HEFELMANN.

Georges, *Die Caffeïnbestimmung mit Natriumsalicylat.* 5 g feingepulverter Thee, mit feinem Sand innig gemischt, werden bei 100° mit einer Lsg. von Natriumsalicylat so lange ausgezogen, bis die Lsg. farblos abläuft. Die Lsgg. werden auf 50 ccm eingeengt, filtriert, das Filtrat mit Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. abdestilliert und das Caffeïn, das zurückbleibt, gewogen. (Z. Österr. Apoth.-V. **1897**. 91; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 47.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Jean Krutwig, *Über den Einfluſs des Eisenoxyds auf die Bildung von Natriumsulfat bei der Reaktion zwischen schwefliger Säure, Luft und Kochsalz.* Um die Rolle des Fe_2O_3 bei der Gewinnung von SO_3 nach $2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$ (Verfahren von HARGREAVES) oder $2FeS_2 + 8NaCl + 19O = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8Cl$; $2FeS_2 + 8NaCl + 15O + 4H_2O = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8HCl$ (Verf. von LONGMAID) zu studieren, erhitzte Vf. geschm., pulverisiertes NaCl mit wechselnden Mengen Pyritpulver im Porzellanrohr unter Überleiten eines durch H_2SO_4 getrockneten Luftstromes auf Rotglut und bestimmte den in Na_2SO_4 verwandelten Teil des angewandten S. In einer anderen Versuchsreihe wurde dem Gemenge noch Fe_2O_3 zugesetzt und bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet. Die Verss. ergaben: 1. Fe_2O_3 wirkt als O-Überträger. 2. Die Umwandlung des S in Na_2SO_4 steigt mit der Menge Fe_2O_3; das Maximum trat ein bei Anwendung von rund 1 g NaCl, 0,55 g Pyrit und 4 g Fe_2O_3; bis zu 91% des S wurden so als Sulfat gewonnen. 2 g NaCl, 1,1 g Pyrit, 2 g Fe_2O_3 lieferten nur 51—55% S als Sulfat. Bei gemäſsigter Temperatur verlief die Rk. günstiger, als bei hoher. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 173—80. Univ. Lüttich.) SCHMITZ-DUMONT.

Julius Wortmann, *Über künstlich hervorgerufene Nachgärungen von Weinen in der Flasche u. im Fasse.* Vf. fand in fest verkorkten Flaschen, selbst in 25 Jahre alten, Sproſspilze und Kahmpilze lebend vor. Er schloſs daraus, daſs diese in allen Flaschenweinen namentlich im jüngeren Alter vorhandenen Organismen vornehmlich an dem sogen. „Ausbau" der Weine in der Flasche beteiligt sind, u. daſs der Wein in seiner Qualität direkt abhängig ist von den Arten von Organismen, die in ihm leben. Er fand seine Wahrnehmungen durch Verss. bestätigt. Um die zu erzielenden Veränderungen nicht den wenigen in den Flaschenweinen vorhandenen Organismen zu überlassen und in einer kürzeren Zeit positive Beweise zu erhalten, brachte Vf. in die bereits fertigen Weine eine gröſsere Anzahl von Zellen bestimmter Organismenarten nachträglich hinein. Es stellte sich dabei heraus, daſs die zur Verwendung gelangten Reinheferassen bei ihrer Thätigkeit im Flaschenweine dieselben spezifischen Unterschiede erkennen lieſsen, welche auch bei der Vergärung von frischen Mosten oder beim Umgären von Wein auftreten, u. daſs eingeimpfte Kahmpilze unter allen Umständen den Wein verschlechtern. Ein mit Zucker und Reinhefe versetzter Flaschenwein zeigt, nachdem die Hefe sich in fester Schicht zu Boden gesetzt hat, keinerlei Trübung mehr. Als praktisch erwies es sich, dem Wein 1—2‰ Zucker (guter Rohrzucker) und 1 ccm eines im vergorenen Moste abgesetzten, nur aus Reinhefe bestehenden Hefebreies zuzusetzen. Auf diese Weise behandelte Flaschenweine

sind, wenn sie nach dem Impfen in einem nicht zu kühlen Keller verweilen, schon nach 8—10 Tagen wieder fertig. Die Hefe hat in dieser kurzen Zeit ihre Schuldigkeit gethan und kann entweder durch Abheben des Weines oder durch Degorgieren wieder entfernt werden. Die so behandelten Weine schmeckten viel frischer und jugendlicher und entwickelten auch mehr Bouquet als vorher.

Durch eine weitere Reihe von Verss. stellte Vf. fest, daſs es besser ist, statt lediglich Zucker für die Ernährung der Hefen pasteurisierten Traubenmost, u. zwar 1,5—2,5 g pro Liter, zu verwenden. Verss. über die gleiche Behandlungsweise von Weinen auf dem Fasse sind noch nicht zum Abschluſs gekommen. (Landw. Jahrbb. **26**. 483—96. Geisenheim a. Rh. Pflanz.-physiol. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Giuseppe Gelm, *Einfluſs der Bestandteile des Mostes auf die Gärung.* Vf. setzt zu gleichen Mengen filtrierten u. analysierten Mostes, wechselnde Mengen von Tannin, von Weinstein u. von Pepton, u. beobachtet die Veränderung dieser Gemenge nach einiger Zeit. Hierbei ergiebt sich, daſs das Tannin u. der Weinstein eine Vermehrung der S. und der Herbheit des Weines veranlassen u. ohne einen Vorteil zu bringen, die Gärung behindern. Ein Überschuſs von Tannin oder von Weinstein kann die Gärung auch für längere Zeit aufhalten. Die Zugabe von Pepton dagegen fördert die Gärung des Weines sehr. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 294—98. [12/12. 1896].) FROMM.

Giuseppe Gelm, *Einfluſs der Bestandteile des Mostes auf die Gärung.* Vf. fügt zu verschiedenen Proben eines weiſsen u. eines roten Mostes entweder ein Gemenge von Citronens., Zucker u. Pepton oder kohlensauren Kalk zur Neutralisation der SS. und untersucht die aus der Gärung dieser Moste entstehenden Prodd. Hierbei ergiebt sich, daſs durch die S. die Alkoholmenge u. demgemäſs die Aktivität der Fermente vermehrt wird. So ergiebt sich der niedrigste Alkoholgehalt bei dem mit Kalkzusatz, ein mittlerer Alkoholgehalt bei dem ohne Zusatz u. der höchste Alkoholgehalt bei dem mit Säurezusatz bereiteten Weine. In besonderen Verss. beobachtet Vf. den Gang der Gärung bei den mit den verschiedenen Zusätzen versehenen Mosten dadurch, daſs er die Gärungsgefäſse mit Inhalt zu verschiedenen Zeiten wägt u. so den Kohlensäureverlust feststellt. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 302—7. [Januar].) FROMM.

Giuseppe Gelm, *Versuche über die Sterilisierung des Mostes mit Formalin.* Vf. beobachtet, daſs ein Zusatz von 400 ccm Formalin zum Hektoliter Most den letzteren vollständig sterilisiert, ohne ihm einen zu hervorstechenden Geschmack zu verleihen. Vf. schlägt daher vor, zur Sterilisierung des Mostes für Laboratoriumszwecke statt des Chlf. oder Salicylsäure Formalin zu verwenden. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 299—301. [Januar].) FROMM.

Ferd. Breinl und **Karl Hanofsky**, *Verhalten der Baumwolle und Schafwolle gegen Chlormagnesium- und Chloraluminiumlösungen.* Vff. stellten früher fest, daſs die hydrolysierende Wirkung, welche Chlormagnesium und Chloraluminium auf die die Schafwolle begleitenden vegetabilischen Verunreinigungen ausüben, durch HCl herbeigeführt wird, die sich beim scharfen Trocknen aus den Salzen abspaltet. Nur die von der Baumwolle, bezw. den Pflanzenresten aufgenommenen Salze erleiden beim Carbonisationsprozeſs eine deutlich nachweisbare Zers., während aus dem von der Schafwolle aufgenommenen $MgCl_2$ beim Erhitzen auf 140—150° keine Spur von HCl entwickelt wird. Mit neutralem Chloraluminium imprägnierte reine Schafwolle giebt, wenn überhaupt, nur minimale Mengen von S ab. KNECHT, RAWSON u. LÖWENTHAL widersprechen in ihrem „Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern“ dieser Ansicht und behaupten, daſs die Wollfaser in der Kälte nur geringe Mengen dieser Salze aufnimmt, daher beim nachfolgenden Erhitzen auch nur weniger S. entwickeln kann. Vff. stellten nun neuerdings durch besondere Verss. analytisch fest, daſs die Schafwolle unter sonst gleichen Bedingungen aus k. Lsgg. von Magnesium- und

Aluminiumchlorid fast genau dieselbe Menge von diesen Salzen aufnimmt wie die Baumwolle. Aus den k. Lsgg. von Thonerdesalzen scheint allerdings die Schafwolle S. u. Base nicht in äquivalenten Mengen aufzunehmen, vielmehr wird offenbar mehr S. als Base gebunden. (Chem.-Ztg. **21.** 563—64.) HAEFCKE.

Bibliographie.

Autenrieth, W., Qualitative chemische Analyse. Leitfaden zum Gebrauche in chemischen Laboratorien. Freiburg 1897. gr. 8. VII u. 133 SS. Mit 3 Holzschnitten. Mark 3.

Béhal, A., Traité de Chimie Organique d'après les Théories modernes. Précédé d'une préface de C. FRIEDEL. Volume II. Paris 1897. gr. in-8. 1000 pg. av. figures. Prix de l'ouvrage complet, 2 volumes, 1896—97. 980 et 1000 pg. av. figures. Mark 27.

Beilstein, F., Handbuch der Organischen Chemie. 3., neubearbeitete Auflage (4 Bände). Hamburg 1897. gr. 8. — Lieferung 73—76 (Band III. Lieferung 13—16): XXXVIII. SS. u. S. 769—1020. Jede Lieferung Mark 1,80.
Band III, jetzt vollständig, 1058 SS. Mark 28. — Band I u. II. 1894—96. 1627 u. 2266 SS. Mark 108.

Benedikt, R., Analyse der Fette. 3., erweiterte Auflage, herausgegeben von F. ULZER. Berlin 1897. gr. 8. XVIII und 659 SS. Mit 1 Bildnis und 48 Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.

Bolley, P. A., Kopp, E., und **Meyer, R.**, Die Teerfarbstoffe. (Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.) Lieferung 7: Neuere Entwicklung der Teerfarbenindustrie IV, von **R. Meyer** unter Mitwirkung von **R. Gnehm**. Braunschweig 1897. gr. 8. XX SS. u. S. 1429—1791. Mit Abbildungen. Mark 8,40.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Teile in 7 Lieferungen, 1867—97. 1811 SS. Mit zahlreichen Abbildungen. Mark 40.

Bucherer, A. H., Eine Kritik der NERNST'schen thermodynamischen Anschauungen. Eine Antwort auf die Kritik über des Verfassers: Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte. Freiberg 1897. 8. 31 SS. Mark 0,60.

Dieterich, E., 1. Decennium der Helfenberger Annalen 1886—95: Zusammenstellung der Werte, Methoden u. Studien. Berlin 1897. gr. 8. XVI u. 462 SS. Mark 6.

Joannis, A., Cours élémentaire de Chimie, professé à la Faculté des Sciences de Paris. (4 fascicules.) Fascic. II et III: Métaux, Chimie organique. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 4,30.

Krizkovsky, O., Tabelle zur Bestimmung des Reinheitsquotienten in Dünnsäften von 9—13° Brix. Wien 1897. gr. 8. 50 SS. Leinenband. Mark 2,25.

Meyer, H., Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Berlin 1897. 8. VIII u. 115 SS. Mit 12 Holzschnitten. Leinenband. Mark 3.

Mindes, J., Manuale der neuen Arzneimittel für Apotheker, Ärzte und Drogisten, enthaltend über 2000 neue und neueste Arzneimittel. Zürich 1897. 8. Gebunden. Mark 4,60.

Moissan, H., Der elektrische Ofen. Autorisierte Deutsche Ausgabe, übersetzt von T. ZETTEL. Berlin 1897. gr. 8. VII u. 361 SS. Mit 42 Abbildungen. Mark 15.

Morgan, J. L. H., Theory of Solution. Results for Chemists. London 1897. 8. 64 pg. cloth. Mark 5.

Precht, J., Untersuchungen über Kathodenstrahlen. Heidelberg 1897. 8. 37 SS. Mit 2 Tafeln. Mark 1,80.

Redwood, J. J., Practical Treatise on Mineral Oils and their by-products. London 1897. 8. 350 pg. with illustrations. cloth. Mark 15,80.

Revue générale des Matières Colorantes et des Industries qui s'y rattachent. Rédigée par H. KOECHLIN et L. LEFÈVRE. Paris. 4. av. échantillons. — Année I: 1897—98 (12 nos.). Mark 28.

Robert, L., Les Vins mousseux. Manuel pratique donnant les méthodes rationnelles pour leur préparation. Paris 1897. 8. 320 pg. av. 53 figures. Mark 4,30.

Sala, L., Vinificazione. Trattato completo per fabbricare Vini ed Aceti. Milano 1897. 12. 287 pg. Mark 4,80.

Schaer, E., und **Zenetti, P.**, Anleitung zu analytisch-chemischen Übungsarbeiten auf pharmazeutischem und toxikologischem Gebiete zugleich als 2. Auflage von „A. MEYER, Handbuch der qualitativen chemischen Analyse". Berlin 1897. 8. VIII u. 178 SS. Mit 8 Holzschnitten. Leinenband. Mark 5.

Tigerstedt, R., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Band I. Leipzig 1897. gr. 8. Mit 133 teilweise farbigen Abbildungen. Mark 12.

Ulzer, F., und **Fraenkel, A.**, Anleitung zur chemisch-technischen Analyse für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien. Berlin 1897. 8. XI u. 192 SS. Mit 12 Holzschnitten. Leinenband. Mark 5.

Walter, A., Invarianten und elliptische Modulfunktionen auf thermochemischem Gebiete. Ein Beitrag zur Lehre von der chemischen Energie. Tarnowitz 1897. 4. 40 SS. Mit Tabellen. Mark 2.

Weiler, W., Die Dynamomaschine. Physikalische Prinzipien, Arten, Teile, Wechselwirkung der Teile und Konstruktion derselben. 3. Auflage. Magdeburg 1897. gr. 8. XVI u. 199 SS. Mit 190 Holzschnitten. Mark 4.

Weyl, T., Flufsverunreinigung, Klärung der Abwässer, Selbstreinigung der Flüsse. Jena 1897. gr. 8. VIII u. 96 SS. Mit 3 Tafeln u. 9 Abbildungen. Mark 3.

Wing, H. H., Milk and its Products. Nature and qualities of Dairy Milk, manufacture of Butter and Cheese. London 1897. 12. 294 pg. cloth. Mark 4,30.

Wright, H. E., Handybook for Brewers. Practical guide to the art of Brewing and Malting. 2. edition, thoroughly revised. London 1897. 8. with illustrations. cloth. Mark 13.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Karl von der Linde**, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung reiner Essigsäure.* Um unerwünschte Nebenrkk. auszuschliefsen, die bei der Dest. des rohen essigsauren Kalks mit Schwefels. leicht eintreten, infolge dessen die überdestillierende Essigs. verunreinigt wird, dest. man in einem Vakuum von etwa 160 mm Quecksilberdruck und darunter. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92418. 29/11. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Phenolen mit der im Kern sitzenden Gruppe:* $—CH_2\cdot N<^R_R$. Beim weiteren Verfolg der in der Patentschr. 89 979 beschriebenen Rk. (vgl. C. **97.** I. 576) hat sich gezeigt, dafs bei gewissen Phenolen der Reaktionsverlauf ein anderer ist, als in jener Patentschr. beschrieben, indem die Gruppe $—CH_2\cdot N<^R_R$ nicht den Wasserstoff des Phenolhydroxyls, sondern ein Kernwasserstoffatom ersetzt. Zu den Phenolen, die in dieser Weise reagieren, gehören in erster Linie Phenol, die Acetamidophenole und o-Oxychinolin. Während nun diese neue Rk. bei den Acetamidophenolen und dem Oxychinolin lediglich in dem letzteren Sinne verläuft, entsteht beim Phenol zugleich auch der in der Patentschr. 89 979 beschriebene Dimethylexoamidomethylphenoläther, der vom Oxydimethylbenzylamin leicht zu trennen ist, da die neuen Prodd. im Gegensatz zu denjenigen des Pat. 89 979 auch in Alkal. ll. sind. Die neuen Prodd. sind in erster Linie für medizinische Zwecke bestimmt. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92 309. 7/6. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer alkalilöslichen Benzoylverbindung des Gallussäureanhydrids.* Durch Einführung von Benzoylgruppen an Stelle der Acetylgruppen in die Gallussäureanhydride nach dem Verf. des Pat. 78 879 erhält man Prodd., denen in erhöhtem

Masse antiseptische Eigenschaften zukommen. Das Verf. zur Darst. dieser Benzoylverbb. ist im allgemeinen dasjenige des Hauptpat. Mit Vorteil werden hier die Benzoylhaloide verwendet, die man in berechneter Menge auf das Tannin in wss. Lsg. bei Ggw. von Alkal. einwirken läfst. Das Benzoyltannin stellt im trockenen Zustande ein graues Pulver dar, welches in kalter Sodalsg., A., Eg. unverändert l. ist und aus den Lsg. durch S. bezw. W. wieder ausgefällt wird. (Patentbl. **18**. 395. DRP. 92 420. 27/11. 95. — Zus.-Pat. zu 78 879. 11/1. 94.; vgl. C. **95**. I. 574 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 361.)

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure.* Bei der weiteren Ausarbeitung des Verf. des Pat. 89 285 wurde eine Reihe neuer Kombinationen dargestellt, welche von derselben Bedeutung sind, wie diejenigen des Hauptpat. Die Darst. geschieht in der Weise, dafs man 1 Mol. einer Tetrazoverb. auf 1 Mol. eines Chromotropsäureazofarbstoffes und 1 Mol. Resorcin einwirken läfst. Die erhaltenen Farbstoffe liefern vorwiegend graue bis schwarze Nüancen. (Patentbl. **18**. 308. DRP. 91 894. 2/3. 95. — Zus.-Pat. zu 89 285. 11/5. 94.; vgl. C. **97**. I. 272. u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1030.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen.* Die Darst. wasserl. Azofarbstoffe aus Diazosafraninen mit β-Naphtol gelingt nach diesem Verf. in der Weise, dafs man die Kombination mit β-Naphtol bei Ggw. freier Salzs. ausführt. Diese Art der Kuppelung vollzieht sich in glatter Weise und führt direkt zu einem auch in getrocknetem Zustande ll. Prod. (Patentbl. **18**. 340. DRP. 92 015. 30/6. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen.* Bei der Einw. von 2 Mol. des Zwischenprod. aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl und Salicyls. auf die stark alkal. wss. Lsg. eines Mol. Resorcin entsteht ein Disazofarbstoff, der infolge seiner Schwerlöslichkeit für die Färberei ungeeignet ist. Durch Sulfurieren erhält man daraus einen ll. braunen Wollfarbstoff von grofsem technischen Wert. Der neue Farbstoff färbt gebeizte oder ungebeizte Wolle in saurem Bade braun. Die Färbungen sind sehr gut wasch-, walk- u. lichtecht. (Patentbl. **18**. 397. DRP. 92 311. 16/5. 95. — Zus.-Pat. zu 87 484. 9/11. 94.; vgl. C. **96**. I. 1015 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 718.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen.* Die Neuerung gründet sich auf die Beobachtung, dafs sich als endständige Komponenten im Verf. des Hauptpat. mit Vorteil auch zwei vom β_1-Amido-α_3-naphtol sich ableitende Amidonaphtolsulfoss. verwenden lassen, die zur Zeit der Einreichung der oben genannten Patente noch nicht bekannt waren, nämlich die β_1-Amido-α_3-naphtol-γ_4-sulfos. (engl. Pat. 2614/1893) und die β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1-β_4-disulfos. (s. Pat. 80878; vgl. C. **95**. II. 392 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 667.)

Die mit Hilfe dieser Komponenten nach dem Verf. des Hauptpat. darstellbaren Polyazofarbstoffe besitzen ebenfalls die hervorragenden Eigenschaften der im Hauptpat. und dessen erstem Zus.-Pat. beschriebenen Prodd. und übertreffen die letzteren teilweise sogar noch an Echtheit und Schönheit der Nuancen. (Patentbl. **18**. 397. DRP. 92469. 14/1. 94. — III. Zus.-Pat. zu 65265. 15/9. 91.; vgl. C. **93**. I. 871 und II. Zus.-Pat. 71015; vgl. C. **94**. I. 255 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 168. 662 u. 999.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels as-m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd.* In dem Verf. des Hauptpat., sowie des Zusatzpat. 90486 kann mit dem gleichen Erfolg an Stelle des dort genannten o-Sulfobenzaldehyds der m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd ($CHO : SO_3H : Cl$ = 1 : 2 : 5) verwendet werden. Die von der m-Chlorbenzaldehyd-o-sulfos. abstammenden Farbstoffe sind im Gegensatz zu den nicht chlorierten etwas grünstichiger. (Patentbl. **18**. 308. DRP. 91818. 2/6. 96. — III. Zus.-Pat. zu 89397. 25/2. 96.; vgl. II. Zus.-Pat. 91315; C. **97**. II. 159.)

Pierre Genvresse, Besançon Doubs, und **Société Chimique des Usines du Rhône**, Lyon, *Verfahren zur Darstellung eines braunroten Farbstoffes aus Diphenylendisulfid.* Man erhitzt, am besten in geschlossenem Gefäfs, bezw. unter Druck, während 12 Stunden ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Diphenylendisulfid, $(C_6H_4)_2S_2$ und rauchender Schwefels. bei einer Temperatur von ungefähr 100°. Das Reaktionsprod. wird in W. gegossen und die Schwefels. als Bariumsalz ausgefällt. Durch Abdampfen der Fl. erhält man einen Körper von der empirischen Zus. $C_6H_4S_2O_3$ als schwarzes, bronzeartig glänzendes Pulver, welches aufserordentlich wasserl., dagegen unl. in Eg. und Bzl. ist. Seine wss. Lsg. ist rot und färbt Seide, Wolle, Baumwolle und ungebeizte Kammwolle direkt in braunroten Tönen. Gebeizte Baumwolle kann ebenfalls leicht, u. zwar in verschiedenen Tönen, je nach der Natur der Beize, gefärbt werden. (Patentbl. **18.** 307. DRP. 91816. 22/3. 96.)

L. Durand, Huguenin & Co., Chemische Fabrik, Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe.* Nach dem Verf. des Hauptpat. gelingt es auch, Nitrogruppen in die Halogenderivate des dort genannten Anilidooxazins, bezw. deren Sulfoss. einzuführen. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von denjenigen des Hauptpat. durch die gelbstichigeren Töne ihrer Ausfärbungen auf chromierter Wolle, die ebenfalls durch vollständige Licht- u. Walkechtheit, verbunden mit Schönheit, ausgezeichnet sind. Zu nitrierten Anilidooxazinderivaten kann man auch auf indirektem Wege gelangen, indem man auf das Kondensationsprod. von Nitrosodimethylanilin und Tanninanilid statt Anilin m-Nitranilin einwirken läfst. Die Ausfärbung der Sulfos. dieses Nitrokörpers auf chromierter Wolle ist grünstichig blau. (Patentbl. **18.** 378. DRP. 92016. 28/4. 96. — Zus.-Pat. zu 86415. 22/10. 95.; vgl. C. **96.** II. 376 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 468.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher basischer Azinfarbstoffe.* Bei Verwendung von Essigs. als Lösungsmittel in dem Verf. des Hauptpat. ist es nicht notwendig, von salzsauren Salzen der Amidoazokörper auszugehen, sondern man kann in diesem Falle auch die freien Basen benutzen und dieselben direkt in Eisessiglsg. mit den freien Aminen erhitzen, um zu den Farbstoffen zu gelangen. Das Verf. selbst bleibt im übrigen ganz dasjenige des Hauptpat. Aufser den im letzteren angeführten dialkylierten Amidoazoverbb. führen auch einige andere Amidoazoderivate zu brauchbaren Resultaten. Insbesondere werden beim Ersatze des dialkylierten Amidoazobenzols durch seine Monoalkylsubstitutionsprodd. und die in der Amidogruppe nicht substituierten Amidoazoverbb. der Benzol- oder Naphtalinreihe fast durchweg rötere, bezw. gelbere Nuancen erzielt. Endlich lassen sich auch an Stelle der im Hauptpat. genannten Amine gewisse Alkyl-(Alphyl-)substitutionsprodd. des m-Phenylen- u. Toluylendiamins verwenden. Die Nuance der so erhältlichen Farbstoffe variiert zwischen gelbstichig rot bis blauviolett, und zwar sind die aus den alphylierten Diaminen erhaltenen Prodd. am blaustichigsten, etwas röter schon färben die vom alkylierten m-Phenylendiamin derivierenden und am gelbstichigsten die vom alkylierten m-Toluylendiamin sich ableitenden Farbstoffe. Andererseits werden aus den alkylierten Amidoazoverbb. blaustichiger färbende Derivate erhalten, als aus den nicht alkylierten Amidoazoverbb. Das Verf. zur Darst. der neuen Prodd. ist genau dasjenige des Hauptpat. (Patentbl. **18.** 378. DRP. 92014. 11/11. 92. — Zus.-Pat. zu 77116. 23/4. 92.; vgl. C. **95.** I. 311 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 32.)

Färben und Appretieren. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser.* Farbstoffe, welche durch Kombination von α-Naphtylamin mit diazotierten 1.8-Amidonaphtolsulfoss. entstehen, werden in saurem Bade auf Wolle aufgefärbt und dann zur Oxydation auf der Faser in demselben oder einem zweiten Bade mit Chroms., Chromaten oder Dichromaten behandelt. Man erhält so sehr wertvolle dunkelbraune bis schwarzbraune Ausfärbungen, welche licht- und walkecht sind und bei Mitverarbeitung von Weifs nicht ausbluten. (Patentbl. **18.** 394. DRP. 92361. 7/7. 96.)

Ernst Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zum Färben von Haaren mittels p-Amidodiphenylamin.* Das p-Amidodiphenylamin, eine physiologisch unschädliche Base, wird zum Färben des Kopf- und Barthaares empfohlen, besonders unter Zusatz von etwas

p-Amidophenol oder Methylamidophenol, da mit dieser Mischung die natürlichsten braunen bis braunschwarzen Nuancen erhalten werden. Als Oxydationsmittel zum nachträglichen Entwickeln der Farbe dient Wasserstoffsuperoxyd, während beim Färben von Pelzhaar auch beliebige andere Oxydationsmittel, wie Eisenoxydsalze, übermangansaure, chromsaure, chlorsaure, unterchlorigsaure Salze, Natriumsuperoxyd oder Chlor benutzt werden können. Man kann das Haar auch mit einer Mischung der Base und des Oxydationsmittels tränken, z. B. mit einem Gemisch gleicher Mafsteile 3%ig. Lsgg. von p-Amidodiphenylamin und Wasserstoffsuperoxyd, worauf das Haar an der Luft getrocknet wird. (Patentbl. **18**. 371. DRP. 92006. 28/10. 96.)

Eduard Kauert, Unna, *Verfahren zur Herstellung von Asphaltdachfilz mit Metalldrahteinlage.* Es wird ein Gewebe aus einer Webekette von Metalldraht und einem Einschlag von Metalldraht, welcher mit einem groben Faserstoff (Haaren, Wolle, Jute, Kokosnufsfaser, Hanf, Torffaser, Holzwolle oder dergleichen) dick übersponnen ist, gewebt und in der in der Dachpappefabrikation üblichen Weise mit einer wasserdichtenden Mischung von Asphalt und Teer oder dergleichen getränkt. (Patentbl. **18**. 393. DRP. 91809. 24/5. 96.)

Lacke, Firnisse, Anstriche. **The Petroleum Products Syndicate, Limited**, London, *Schnelltrocknender Firniss.* Die nach dem Verf. des Pat. 89145 (vgl. C. **97**. I. 838 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1024) dargestellte Mischung von Petroleum, Harz u. Harzseife wird mehrere Stdn. lang in der Kälte mit einem der als Sikkative gebräuchlichen Mineralsalze zusammengerührt und ergiebt nach Absetzen des Sikkatives einen schnell trocknenden Firnifs. (Patentbl. **18**. 378. DRP. 92142. 11/12. 94.)

Adolf Beck, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schnell trocknenden Bernsteinlackes.* Gemahlener Bernstein wird mit $^1/_8$ seines Gewichtes Stearins. innigst vermischt und durch Erhitzen in einen zähen Teig verwandelt. Darauf wird die M. mit $^1/_2$ des Gewichts Bzn. durch Erwärmen gelöst, $^1/_2$ Tl. Leinöl hinzugesetzt und Luft hindurchgeleitet, bis eine herausgenommene Probe des Lackes schnell und mit einem festen Überzuge trocknet. (Patentbl. **18**. 397. DRP. 92170. 9/1. 96.)

Gustav Wendt, Berlin, *Verfahren zum Konservieren von Bildern.* Ölgemälde, Aquarelle etc. werden mit einer dünnen Schicht Kanadabalsam überstrichen, dann auf eine ebenfalls mit Kanadabalsam bestrichene Glasplatte glatt aufgelegt, so dafs die beiden Balsamschichten aufeinander liegen. Dann werden die Bilder von der Rückseite fest nachgeprefst, um etwaige Luftblasen zu entfernen. (Patentbl. **18**. 397. DRP. 92240. 5/6. 95.)

Künstliche Massen. Kunstholzfabrik **Köster & Fesenmeyer**, G. m. b. H, Gemünd i. d. Eifel, *Masse zur Herstellung künstlicher Fourniere.* Die M. besteht aus 11 Tln. Holzmehl, 14 Zinkweifs, 40 Mehlkleister (4 Mehl, 36 W.), 1 Harzleim, 20 gekochtem Leinöl, 10 Traubenzucker, 2 Farbe (Ocker, Umbra) und 50 W. Dieselbe zeichnet sich durch grofse Festigkeit und Elastizität aus, kann zu Platten für Fufsbodenbelag verarbeitet u. zu Fournierblättern geschnitten werden. (Patentbl. **18**. 329. DRP. 91895. 9/7. 96.)

W. A. C. Hunkemöller, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung einer fischbeinartigen Substanz aus Knochen.* Knochen werden mittels Bzn. oder Schwefelkohlenstoff entfettet, der Länge nach durchgesägt und mit verd. Salzs. behandelt. Nachdem sämtliche Knochenerde gelöst ist, werden die zurückbleibenden Knorpel gut gewaschen, in eine Chromalaunlsg., der etwas Kochsalz zugefügt ist, zwei bis sechs Tage gebracht, oberflächlich getrocknet und unter einer erwärmten Presse flachgeprefst. Zur weiteren Verarbeitung können diese flachen Stücke in Streifen geschnitten und wie Fischbein verwendet werden. (Patentbl. **18**. 293. DRP. 91825. 21/4. 96. — Zus.-Pat. zu 90312. 5/12. 96; vgl. C. **97**. I. 1143.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 275. Z. 12 v. o. statt: Rogon lies: Rogoff.

Schlufs der Redaktion: den 2. Aug. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 8. 25. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. de Hemptinne, *Untersuchung über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. II.* Wie der Vf. im ersten Teil seiner Unterss. (Z. physik. Ch. **22**. 358; C. **97**. I. 1113) festgestellt hat, beginnen Rkk. in Gasen unter dem Einfluſs elektrischer Schwingungen erst in dem Moment, in welchem die Röhre zu leuchten anfängt. Es wurde bei wechselnden Wellenlängen der elektrischen Schwingungen und successiver Druckverminderung festgestellt, von welchem Maximaldruck an gewisse Substanzen leuchten. Es ergab sich, daſs dieser Druck bei Allylalkohol von der Wellenlänge kaum abhängig zu sein scheint. Beim Methyl- und Allylalkohol steigt der Druck mit zunehmender Wellenlänge. Beim Aceton ist bei einer gewissen mittleren Wellenlänge jener Maximaldruck am gröſsten und nimmt bei Zunahme oder Abnahme der Wellenlänge ab. — Eine Resonanz der elektrischen Wellen in den chemischen Molekülen kann bei der chemischen Wirkung der elektrischen Wellen keine Rolle spielen, weil der Unterschied zwischen der Schwingungsperiode in einem chemischen Molekül und der Schwingungsperiode der elektrischen Wellen zu groſs ist. — Im allgemeinen steigen die Drucke, bei denen ein Leuchten der Gase beginnt, mit fallendem Molekulargewicht der Gase; doch treten hierin auch Ausnahmen auf, die wohl auf Strukturverschiedenheiten zurückzuführen sind. — Wegen der starken Zers. der untersuchten organischen Stoffe konnte nicht festgestellt werden, ob ihre Spektren von der Wellenlänge der elektrischen Schwingungen abhängig sind. — Die Temperatur hat einen bedeutenden Einfluſs auf den Druck, bei welchem ein Gas zu leuchten beginnt; ein Einfluſs eines starken Magnetfeldes konnte nicht erkannt werden. (Z. physik. Ch. **23**. 483—92. 23/7. Gent.) BODLÄNDER.

Ed. v. Stackelberg, *Über die Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung.* Es wird eine Formel abgeleitet, nach der die von einer bestimmten Elektrizitätsmenge in einem Gemisch mehrerer Elektrolyte in Bewegung gesetzten einzelnen Ionenmengen u. die Anteile der einzelnen Ionen an der Beförderung der Elektrizität bestimmt werden können. (Z. physik. Ch. **23**. 493—96. 23/7.) BODL.

G. Bredig, *Wärmeleitung und Ionenbewegung. II.* (Vergl. Z. physik. Ch. **19**. 228; C. **96**. I. 732.) Nach den Verss. von JÄGER (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **99**. [1890]) läſst sich aus der Wärmeleitung einer Lsg. und der Wärmeleitung des W. eine Wärmeleitfähigkeit für das gelöste Salz berechnen. Bezieht man diese Wärmeleitfähigkeit auf äquivalente Mengen, so ergiebt sich, daſs die „äquivalente Leitfähigkeit“ der Salze eine additive Eigenschaft ist. Die äquivalenten Leitfähigkeiten von Zinksulfat u. Kupfersulfat sind, ebenso wie die Äquivalentgewichte, die elektrischen Überführungszahlen u. die Konstanten der inneren Reibung einander nahezu gleich. (Z. physik. Ch. **23**. 545—46. 23/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Kryoskopische Untersuchungen über Säureamide.* Nach Verss. von **J. Pelzer**. Durch Unters. des kryoskopischen Verhaltens von Säureamiden suchte der Vf. im Anschluſs an seine Unterss. über Phenole die Frage zu entscheiden, ob

die Säureamide als Hydroxylverbb. aufzufassen seien, ob ihnen an Stelle der Formel $R \cdot NH \cdot C{<}^{O}_{R}$ die Formel $R \cdot N : C{<}^{OH}_{R}$ zuzusprechen sei. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Naphtalin. Die Gefrierpunktserniedrigung des Naphtalins wurde für jede Substanz in drei bis vier Lsgg. verschiedener Konzentration festgestellt, u. die Resultate wurden durch Kurven erläutert. Es gelangten zur Unters. folgende Basen: *Anilin*, *p-Toluidin*, *o-* und *m-Nitranilin* und *p-Anisidin*. Von Säurederivaten des Anilins wurden untersucht: *Formanilid*, *Acetanilid*, *Propionanilid*, *Butyranilid*, *Isobutyranilid*, *Isovaleranilid*, *Palmitinanilid*, *Stearinanilid* und *Benzanilid;* von Säurederivaten homologer Aniline: *o-Acettoluid*, *m-Acettoluid*, *p-Acettoluid*, *as. m-Acetxylid*, *Acetpseudocumid;* von Säurederivaten halogenierter Aniline: *o-* und *p-Chlorformanilid*, *o-*, *m-* und *p-Chloracetanilid*, *p-* und *m-Bromacettoluid* und *p-Bromformanilid;* von Säurederivaten von Nitroanilinen u. Nitrotoluidinen: *o-*, *m-* u. *p-Nitroformanilid*, *o-*, *m-* und *p-Nitroacetanilid*, *3-Nitro-4-formotoluid*, *3-Nitro-4-acettoluid*, *2-Nitro-4-formotoluid* u. *3-Nitro-6-formotoluid;* ferner folgende Derivate von Amidophenolen, Amidoaldehyden, Benzylamin und Sulfoss.: *p-* und *o-Acetanisidid*, *p-Acetphenetidid*, *Acetyl-o-amidobenzaldehyd*, *Acetyl-p-amidobenzaldehyd*, *Benzylacetamid*, *o-* und *p-Nitrobenzylacetamid*, *Benzamid*, *Benzolsulfonamid* und *p-Toluolsulfonamid*.

Die Säureamide verhalten sich im allgemeinen, ähnlich wie die Hydroxylderivate, kryoskopisch anormal, u. mit gewissen Modifikationen gelten für sie dieselben Regeln, die Auwers und Innes (Z. physik. Ch. **18**. 595; C. **96**. I. 352) und Auwers und Orton (Z. physik. Ch. **21**. 337; C. **97**. I. 149) für die Phenole gefunden haben. Auch bei den Säureamiden wird die Anomalie durch o-ständige Substituenten geschwächt oder aufgehoben, und das Stärkeverhältnis der einzelnen Substituenten ist in beiden Fällen im wesentlichen gleich. Der Einfluß der Substituenten steigt in der Reihenfolge, Alkyle, Halogene, Alkoxylgruppe, Nitrogruppe, Aldehydgruppe. Auch das Überwiegen der o-Substituenten über die m- und p-Substituenten findet bei den Säureamiden ebenso wie bei den Phenolen statt. Dagegen sind bei den Säureamiden die p-Substitutionsprodd. nicht immer stärker abnorm, als die m-Derivate. Auch vermögen m- u. p-Substituenten bei den Säureamiden nicht eine gleich große Steigerung der Anomalie der Stammsubstanz hervorzurufen, wie bei den Phenolen. Es ist möglich, daß die stärkere Abnormität der Säureamide diese Unterschiede bedingt. Ein sicheres Urteil über die Konstitution der Säureamide läßt sich aus dem kryoskopischen Verhalten noch nicht ziehen, weil die Beziehungen zwischen kryoskopischer Anomalie und Konstitution nicht einfach sind. Die Gesamtheit der kryoskopischen Erfahrungen scheint eher gegen als für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in den Säureaniliden zu sprechen. (Z. physik. Ch. **23**. 449—68. 23/7. Heidelberg.) Bodländer.

Victor Gordon, *Über die Abhängigkeit der Überführungszahlen des Kadmiums in wässerigen Lösungen von der Temperatur.* Die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$Cd, CdSO_4\,aq. \,||\, CuSO_4\,aq., Cu$$

steigt mit steigender Temperatur. Daraus müßte sich im Sinne der Theorie von Nernst ergeben, daß die Konzentration der Kadmiumionen in den wärmeren Lsgg. geringer ist, als in den kälteren, daß sich also bei steigender Temperatur immer mehr von den komplizierten Kadmiumhalogenverbb. aus den einfachen Ionen bilden. Um zu prüfen, ob dies der Fall ist, wurden die Überführungszahlen des Kadmiums bei wechselnden Konzentrationen und Temperaturen gemessen. Die Überführungszahlen müßten bei höherer Temperatur einen geringeren oder denselben Wert haben, als bei niederer Temperatur, keinesfalls einen größeren Wert. Die Überführungszahlen wurden in einem App. gemessen, der dem von Lenz angegebenen sehr ähnlich ist.

Bei Verss. mit Kadmiumsulfat ergab sich, dafs die Überführungszahlen in einer konz. Lsg. wesentlich kleiner sind, als in einer verd. Lsg. Die Temperatur hat keinen deutlichen Einflufs auf die Überführungszahlen. Beim Kadmiumbromid nimmt die Überführungszahl mit steigender Temperatur ab, beim Kadmiumjodid ist sie von der Temperatur unabhängig. Es läfst sich aus den Überführungszahlen kein sicherer Schlufs auf die B. von gröfseren Aggregaten aus kleineren bei Zunahme der Temperatur ziehen. Der Umstand, dafs Kadmiumsulfat bei höherer Temperatur eine gröfsere Bildungswärme besitzt, als bei niederer Temperatur, steht im Widerspruch mit der Annahme, dafs die B. der komplexeren Moleküle aus den einfacheren bei steigender Temperatur zunimmt. (Z. physik. Ch. **23**. 469—82. 23/7. Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) Bodländer.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. III. Allgemeine Theorie der dauernden Änderungen.* Während der Vf. in der ersten Abhandlung (Z. physik. Ch. **22**. 545; C. **97**. II. 12) die Theorie der dauernden Änderungen bei gleichbleibender Temperatur und Wechsel der übrigen Veränderlichen gegeben hat, diskutierte er in der zweiten Abhandlung (Z. physik. Ch. **23**. 193; C. **97**. II. 249) die dauernden Änderungen, die ein System bei konstanten äufseren Bedingungen durch Wechsel der Temperatur erfährt. In der vorliegenden Abhandlung behandelt der Vf. die Gesetze der dauernden Änderungen durch gleichzeitige Veränderungen der Temperatur und der äufseren Bedingungen. Der Vf. gelangt hierbei zu Sätzen, die denen ähnlich sind, die für beständige Gleichgewichtszustände von Systemen ohne dauernde Änderungen gelten. (Z. physik. Ch. **23**. 497—541. 23/7.) Bodländer.

Ludwig Bruner, *Über die Löslichkeit überkalteter Flüssigkeiten.* Der Satz, dafs eine überschmolzene Fl. gröfsere Löslichkeit besitzen mufs, als derselbe Körper bei gleicher Temperatur im festen Zustande, läfst sich leicht an Lsgg. der Hydrozimmtsäure zeigen. Die S. hat F. 38° und l. sich ziemlich leicht in h. W. Läfst man die Lsg. erkalten, so scheidet sich die S. in Tröpfchen aus, die auch unter 38° lange Zeit flüssig bleiben. Filtriert man die mit den Tröpfchen gesättigte Lsg. durch Watte und wirft einen Krystall in das klare Filtrat, so beginnt sofort die Ausscheidung von fester S. 5 ccm der bei 19° mit der überschmolzenen S. gesättigten wss. Lsg. neutralisieren 15,35 ccm $^1/_{50}$N.-NaOH, während 5 ccm der bei 19° mit den Krystallen gesättigten S. nur 11,2 ccm neutralisieren. Ähnlich wie Hydrozimmts. verhält sich Thymol; sowie nach den Beobachtungen von Alexejew Benzoës. u. Salicyls. (Z. physik. Ch. **23**. 542—44. 23/7. Krakau.) Bodländer.

B. Kuriloff, *Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. Triphenylmethan und Benzol.* Es wurde die Löslichkeit von *Triphenylmethan* in Bzl. bei Temperaturen zwischen 8,2° und 87,3° bestimmt, u. die Resultate wurden durch Kurven erläutert. Von 5,02—4,2° verläuft die Gefrierpunktskurve des Benzols, bei welcher festes Bzl. und Lsg. koexistieren. 4,2° ist vierfacher Punkt (festes Bzl., feste Verb. $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$, Lsg. und Dampf). Von 4,2° verschwindet das feste Bzl., und Bodenkörper bleibt die Molekülverbindung $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$; bei 73,5° ist ein vierfacher Punkt, bei welchem reines Triphenylmethan, die Molekülverb., Lsg. und Dampf coexistieren. Von 73,5—78,2° sind neben der Molekülverb. $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$ zwei gesättigte Lsgg. darstellbar, von denen die eine mehr, die andere weniger Bzl. enthält, als die Molekülverb. 78,2° ist daher F. der Molekülverb. Die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung des Bzls. durch Triphenylmethan ergeben für letzteres normales Molekulargewicht. (Z. physik. Ch. **23**. 547—51. 23/7. Amsterdam. Inst. f. physik. Chemie.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Ad. Carnot und **Goutal**, *Untersuchungen über den Zustand, in welchem die anderen Elemente als der Kohlenstoff sich im Eisen und Stahl befinden.* Die aufser dem C im Eisen in geringer Menge vorhandenen Elemente können in vielen Fällen durch Auflösen der Eisenm. mit geeigneten Lösungsmitteln isoliert werden. Vff. haben auf diesem Wege eine Reihe von Metallen und Metalloiden im freien und gebundenen Zustand aus Stahl und Eisen gewonnen.

I. Silicium. In Arbeit genommen wurden mehrere wenig Mn enthaltende Proben von Ferrosilicium. Durch Behandlung derselben mit 7%iger HCl bei Luftabschlufs im CO_2-Strom bei ca. 40° erhält man durch Aussuchen mit dem Magnetstahl ein schwarzes Pulver, welches aufser geringen Mengen Graphit ein *Eisensilicid*, FeSi, enthält. Dasselbe wird bei Einw. von Alkalien schnell, von W. langsam zers. unter B. von H. — Aufser dieser Verb. enthält das Ferrosilicium noch eisenreichere Eisensilicide, deren Zus. zwischen den Formeln Fe_3Si_2 und Fe_5Si_2 schwankt. Diese Verbb. konnten nicht rein isoliert werden. — Manganreiche Silicospiegel enthalten fast das gesamte Mn verbunden mit Si. Die Formel der betreffenden Verbb. konnte nicht genau festgestellt werden. Es ergiebt sich aber aus den Unterss., dafs bei hoher Temperatur das Si eine besondere Verwandtschaft zum Mn zeigt, da es sich mit letzterem eher, als mit Fe verbindet.

2. Schwefel. Die S-Verbb. lassen sich durch Behandeln mit neutraler oder schwach saurer Kupferchloridlsg. isolieren. Aus ihren Unterss. folgern Vff., dafs schwefel- und manganhaltiges Gufseisen die Verb. MnS eher als FeS enthält. Bei der Einw. von Kupferchloridlsg. wird das MnS in Manganchlorür u. Schwefelkupfer verwandelt. Diese Schlufsfolgerung steht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Metallurgen, dafs der Schwefelgehalt des Gufseisens durch Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan vermindert werden kann.

3. Phosphor. Bei Einw. von neutralem Kupferkaliumchlorid auf phosphorhaltiges Gufseisen bleibt der Phosphor als Eisenphosphid, vermischt mit Manganphosphid, zurück. Das Eisenphosphid hat die Zus. Fe_3P.

4. Arsen. Beim Behandeln eines arsenhaltigen Stahls mit verd. HCl unter Luftabschlufs bleibt das Arsen ungel. zurück. Im Gegensatz zu den übrigen Metalloiden scheint das Arsen keine Verb. mit Fe zu bilden, sondern es ist einfach im Stahl oder Eisen gelöst. Es verhält sich daher in dieser Hinsicht mehr wie die Metalle. Der Gegensatz des Arsens zum Phosphor ist bemerkenswert. Letzterer ist vollständig an Metall gebunden. Der Unterschied des Zustandes dieser sonst so ähnlichen Elemente bildet die Erklärung für die sehr verschiedene Wirkung von As und P auf die Eigenschaften des Stahls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 148 bis 152. [19/7.*].) Hesse.

Paul Sabatier, *Einwirkung von Cuprihydrat auf die Silbernitratlösungen: Basisches Silberkupfersalz.* Nach Rose (Poggendorff's Annalen **101**. 321) wird bei Zusatz von Silberoxyd zu einer kalten Cuprinitratlösung das gesamte Cu in Form des hellblauen Cuprihydrats gefällt, und umgekehrt hat das Cuprihydrat keine Einw. auf $AgNO_3$-Lsgg. In Wirklichkeit enthält in beiden Fällen die Lsg. keine Spur Cu. Veranlafst durch die graublaue, etwas violette Farbe des vermeintlichen Cuprihydrats hat Vf. diese Rk. eingehender studiert.

I. Einw. von Silberoxyd auf eine Cuprinitratlsg. Bei Zusatz einer geringen Menge Ag_2O zu einer Cuprinitratlsg. enthält die Lsg. nach einiger Zeit $AgNO_3$ u. $Cu(NO_3)_2$. Das Ag_2O ist verschwunden, an seine Stelle ist ein hellblaues, amorphes Pulver, das basische Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ getreten. — Bei Anwendung

von 1 Mol. Ag_2O auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ entfärbt sich die Fl. völlig, enthält nur noch $AgNO_3$, gleichzeitig verwandelt sich das Ag_2O in ein grauviolettes Pulver, welches ein *basisches Kupfersilbernitrat*, $3CuO\cdot 2(AgNO_3)\cdot 3H_2O$, ist. Die Rk. ist nach der Gleichung:

$$3Cu(NO_3)_2 + 3Ag_2O + 3H_2O = 3CuO\cdot 2AgNO_3\cdot 3H_2O + 4AgNO_3$$

verlaufen.

II. Einw. des blauen Cuprihydrats auf $AgNO_3$-Lsgg. Bei Zusatz von blauem $Cu(OH)_2$ zu $AgNO_3$-Lsgg. bildet sich ebenfalls das Salz $3CuO\cdot 2AgNO_3\cdot 3H_2O$. — Kupferoxyd, CuO, und das braune Hydrat $Cu_4H_2O_5$ bewirken nicht die B. dieses Salzes. Verwendet man dagegen die braunen Hydrate, welche eine Zus. zwischen $Cu(OH)_2$ u. $C_4H_2O_5$ besitzen, so findet eine partielle B. dieses Salzes statt.

III. Eigenschaften des basischen Silberkupfernitrats. Das Salz ist ein blauviolettes Pulver von mkr. Nadeln, unveränderlich an trockener Luft, schwärzt sich beim Erhitzen unter B. von Cu_2O und $AgNO_3$, wird durch w. W. in blaues Cuprihydrat u. $AgNO_3$ verwandelt. Das Salz kann als Tetrakupfernitrat, $3Cu(OH)_2Cu(NO_3)_2$ betrachtet werden, in welchem das zweiwertige Cu-Atom durch 2Ag ersetzt ist. Die Verschiedenheit der Krystalle der beiden Salze spricht aber gegen Isomorphismus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 175—78. [19/7.*].) Hesse.

Organische Chemie.

A. Villiers, *Über ein Oxydations- u. Chlorierungsverfahren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 675—77. 20/7. — C. **97**. II. 177.) Hesse.

R. Vidal, *Einige Reaktionen des Phosphams.* Phospham, mit Alkalicarbonat auf Kirschrotglut erhitzt, reagiert nach $PN_2H + 2R_2CO_3 = R_3HPO_4 + 2ROCN$; wird der Schmelze Kohle zugesetzt, so resultiert Cyanid, mit Fe ein Ferrocyanid, mit S ein Rhodanid. Mit Oxalaten erfolgt in der Hitze die Rk. $PN_2H + R_2C_2O_4 = R_2HPO_4 + (CN)_2$. Phospham wird zu mindestens 90% Ausbeute erhalten durch Erhitzen von P_2S_5 mit NH_4Cl in geeigneter Menge. Methyl- und Äthylalkohol setzen sich mit Phospham um nach: $PN_2H + 4ROH = OHPO(ONH_2R_2)_2$; $OHPO(ONH_2R_2)_2 = PO_2NH_2R + ROH + NHR_2$. Mit Phenol giebt Phospham Diphenylamin. Mit Propylalkohol erfolgt eine komplizierte Rk., neben Propylamin tritt Propyloxyd auf. Äthylenglykol wird bei seinem Kp. (210°) unter Wasserentziehung zers.: $2C_2H_4(OH)_2 + PN_2H = (NH_4)_2HPO_4 + 2C_2H_2$. (Mon. scient. [4.] **11**. II. 571.) Schmitz-Dumont.

A. Péré, *Biologische Verbrennung des Propylglykols.* In einer früheren Mitteilung (Ann. Inst. Pasteur **10**. 417; C. **96**. II. 711) hat Vf. gezeigt, dafs bei der Verbrennung vielwertiger, natürlicher Alkohole durch gewisse Mikroben Zucker als Zwischenprodd. auftreten, welche optisch aktiv sind. Le Bel hat bewiesen, dafs der inaktive Propylglykol eine racemische Verb. ist, die durch Einw. von Mikroben in die linksdrehende Modifikation übergeführt wird. Es fragte sich, ob bei der Verbrennung des rechtsdrehenden Teiles des Propylglykols nicht als Zwischenprod. ein rechtsdrehender Aldehyd entsteht. Zur Beantwortung dieser Frage hat der Vf. auf Propylglykol, der zu 4—5% in Bouillon enthalten war, den Tyrothrix tenuis einwirken lassen. Schon nach 10—15 Tagen lieferte die Fl. ein Fehling'sche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. stark reduzierendes Destillat. Durch Reduktion mittels Natriumamalgam wurden kleine Mengen Isopropylalkohol und Allylalkohol, in der Hauptsache aber rechtsdrehender Propylglykol erhalten. Vf. nennt den aus dem inaktiven Propylglykol durch Einw. von Tyrothrix entstandenen Aldehyd *Propylaldol.*

Die Entstehung des rechtsdrehenden Propylaldols konnte auf zweierlei Weise erklärt werden: Entweder können nur die rechtsdrehenden Moleküle der gespaltenen racemischen Form durch die Mikroben oxydiert werden, oder es kann rechts- und linksdrehender Aldehyd gebildet werden, von denen die linksdrehende Modifikation leichter weiter als die rechtsdrehende verbrannt wird. Vf. fand im Gegensatz zu den Verss. von Le Bel, daſs der nach Einw. von Tyrothrix tenuis bleibende Propylglykol die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ablenkt. Die Verschiedenheit der Befunde Le Bel's und des Vf.'s erklären sich entweder aus der Verschiedenheit der Mikroben oder aus der der Nährflüssigkeit, die bei Péré in Bouillon, bei Le Bel in Ammonsalzen bestand. Weitere Verss. ergaben, daſs beide Modifikationen verbrannt werden, wenn auch mit verschiedener Schnelligkeit, somit müssen zu gleicher Zeit rechts- u. linksdrehender Aldehyd entstehen, von denen ersterer schnell verbrannt wird.

Durch Einw. von Tyrothrix tenuis auf den inaktiven Propylglykol läſst sich somit der *rechtsdrehende Propylglykol*, als auch der rechtsdrehende Propylaldol darstellen. (Ann. Inst. Pasteur 11. 600—8.) Siegfried.

Julius Petersen, *Elektrolyse von Alkalisalzen organischer Säuren.* I. Vf. bearbeitete im Zusammenhang alle auf diesem Gebiete erschienenen Veröffentlichungen u. vervollständigte dieselben durch eigene Unterss., welch' letztere zu nachstehenden Resultaten führten:

Ameisensäure. Bei Elektrolyse von angesäuerter Lsg. des Na-Salzes ist die Stromintensität in konz. Lsg. von geringem, in verd. von merklichem Einfluſs, welcher sich in Verminderung der Rk. $2HCO_2H + O_2 = 2H_2O + 2CO_2$ mit wachsender Intensität äuſsert. Bei konstanter Intensität nimmt diese Rk. mit fallender Konzentration der Lsg. ab, bewiesen durch Zunahme von O in dem resultierenden Gemisch von CO_2, H, O.

Essigsäure. Vf. bestätigt die B. von Methylacetat in angesäuerter Lsg. des K-Salzes. Zum *Nachweis des Methylacetats* wurde die Reaktionsfl. destilliert, das wiederholt redestillierte, verseifte Destillat mit absol. A. versetzt, durch K_2CO_3 entwässert, die AA. jodiert, mit Anilin durch CuN_2O_6 oxydiert u. durch Extraktion des Prod. mit A. Ggw. von Methylviolett konstatiert. Aus dem Verseifungsrückstand wurde durch H_3PO_4 die Essigs. frei gemacht, abdestilliert u. durch das Ag-Salz identifiziert. Auch die B. kleiner Mengen C_2H_4 wurde bestätigt. Die Elektrolyse verläuft somit nach:

1. $2CH_3CO_2H = 2CH_3CO_2 + H_2$.
2. $2CH_3CO_2 + H_2O = 2CH_3CO_2H + O$.
3. $2CH_3CO_2 = C_2H_6 + 2CO_2$.
4. $2CH_3CO_2 = CH_3CO_2CH_3 + CO_2$.
5. $2CH_3CO_2 + O = C_2H_4 + H_2O + 2CO_2$.

Im allgemeinen herrschen 1. und 3. vor; 5. ist stets sehr gering.

Propionsäure. Unter den Prodd. der Elektrolyse angesäuerter Lsgg. des K-Salzes fand sich Äthylpropionat. Auf Grund dieses Befundes und Analyse der Gase wird für die Elektrolyse aufgestellt:

1. $2C_2H_5CO_2H = 2C_2H_5CO_2 + H_2$.
2. $2C_2H_5CO_2 + H_2O = 2C_2H_5CO_2H + O$.
3. $2C_2H_5CO_2 = C_4H_{10} + 2CO_2$.
4. $2C_2H_5CO_2 = C_2H_5CO_2C_2H_5 + CO_2$.
5. $2C_2H_5CO_2 + O = 2C_2H_4 + H_2O + 2CO_2$.

Mit wachsender Stromintensität sinkt Entw. von O u. steigt B. von C_4H_{10}; im gleichen Sinne wirkt die Konzentration der Lsg. Die B. von C_2H_4 hat ein Maximum bei 14% Salzgehalt der Lsg.

Buttersäure. Es bestätigt sich bei Elektrolyse der angesäuerten Lsg. des K-Salzes die von J. HAMONET behauptete B. von Isopropylbutyrat neben dem normalen Ester; das bisher nur vermutete C_6H_{14} wurde aus den Reaktionsprodd. isoliert u. für Butters. die analoge Zers. durch den Strom wie für die vorhergehenden SS. erwiesen. Stromintensität und Konzentration der Lsg. beeinflufst die Elektrolyse in gleichem Sinne, ihre Zunahme erhöht B. von C_6H_{14} und C_3H_6 bei abnehmendem H.

Isobuttersäure. Den vorbeschriebenen Unterss. entsprechend wurde hier Diisopropyl und Isopropylbutyrat isoliert und die analoge Wirkung von Stromintensität u. Konzentration der Lsg. beobachtet. Die B. von Diisopropyl ist indessen geringer als die von Hexan bei Butters. unter gleichen Bedingungen.

Für die homologe Reihe der Essigs. folgt hieraus, dafs die Elektrolyse der K Salze in angesäuerter wss. Lsg. verläuft nach:

1. $2C_nH_{2n+1}CO_2H = 2C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2$.
2. $2C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2O = 2C_nH_{2n+1}CO_2H + O$.
3. $2C_nH_{2n+1}CO_2 = C_{2n}H_{4n+2} + 2CO_2$.
4. $2C_nH_{2n+1}CO_2 = C_nH_{2n+1}CO_2C_nH_{2n+1} + CO_2$.
5. $2C_nH_{2n+1}CO_2 + O = 2C_nH_{2n} + H_2O + 2CO_2$.

Die Endprodd. ergeben sich aus 3., 4. u. 5. Für Essigs. überwiegt 3., für Propions. u. die Butters. dagegen 5., und 4. gewinnt an Bedeutung bei abnehmendem 3. Für die beiden Butterss. ergiebt sich eine quantitative Differenz bezüglich 3.

Oxalsäure. Die Zers. nach:

1. $(CO_2H)_2 = (CO_2)_2 + H_2$,
2. $(CO_2)_2 + H_2O = (CO_2H)_2 + O$,
3. $(CO_2)_2 = 2CO_2$,
4. $(CO_2H)_2 + O = 2CO_2 + H_2O$

wird bestätigt; die Stromintensität ist ohne Einflufs auf die Zus. der Endprodd., mit wachsender Verd. der Lsg. steigt B. von O.

Malonsäure. Vf. findet übereinstimmend mit v. MILLER C_2H_4 in sehr geringer Menge unter den Zersetzungsprodd. Die Elektrolyse erfolgt nach:

1. $CH_2(CO_2H)_2 = CH_2(CO_2)_2 + 2H$,
2. $CH_2(CO_2)_2 + H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + O$,
3. $2CH_2(CO_2)_2 = C_2H_4 + 4CO_2$,
4. $CH_2(CO_2)_2 + O_2 = CO + H_2O + 2CO_2$,

wobei 3. ganz untergeordnet auftritt. B. von CO steigt gering mit zunehmender Stromintensität, beträchtlich mit Konzentration der Lsg.

Bernsteinsäure. Die angesäuerte Lsg. des K-Salzes gab weder CO, noch C_2H_2; die Elektrolyse verläuft nach:

1. $C_2H_4(CO_2)_2 = C_2H_4(CO_2)_2 + H_2$.
2. $C_2H_4(CO_2)_2 + H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + O$.
3. $C_2H_4(CO_2)_2 = C_2H_4 + 2CO_2$.

Mit der Stromintensität nimmt B. von C_2H_4 zu, mit Konzentration der Lsg. ebenso, und zwar bedeutender als bei allen anderen SS.; z. B. mit 1,5 Amp. bei 0° in 5%ig. Lsg. 0,25% C_2H_4, in 20%ig. 3,75% C_2H_4, in 40%ig. 23,7% C_2H_4 im resultierenden Gasgemisch erhalten.

Isobernsteinsäure. Neben den bisher beobachteten Zersetzungsprodd. O, H, CO_2 und CO fand Vf. Spuren von C_2H_4 u. CH_3CHO. Die Zers. findet statt analog den Gleichungen 1. bis 3. der Bernsteins., ergänzt durch:

4. $CH_3CH(CO_2)_2 + 2O_2 = 2CO + 2H_2O + 2CO_2$.

Wechselnde Stromintensität u. Konzentration der Lsg. vermehren B. von C_2H_4. Aus Isobernsteins. resultiert weniger O als aus Bernsteins. infolge der Oxydation $CH_3CH + O = CH_3CHO$. Die Oxydationsvorgänge erhöhen sich bei beiden SS. mit der Stromintensität und der Konzentration der Lsg.

An *Benzoësäuren* und *Phtalsäure* wurde nur die bekannte B. von O, H u. CO_2 beobachtet. *Phenylessigsäure*. Die Elektrolyse der angesäuerten Lsg. des K-Salzes lieferte neben O, H, CO_2 in sehr geringen Mengen *Benzaldehyd* (von Slawik nur durch den Geruch konstatiert) und *Benzoylphenylacetat*, wonach Vf. folgenden Verlauf der Elektrolyse aufstellt:

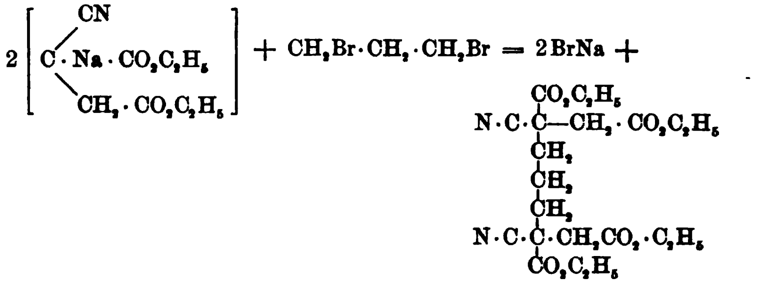
1. $2C_6H_5CH_2CO_2H = 2C_6H_5CH_2CO_2 + H_2$.
2. $2C_6H_5CH_2CO_2 + H_2O = 2C_6H_5CH_2CO_2H + O$.
3. $2C_6H_5CH_2CO_2 = C_6H_5CH_2CO_2C_6H_5CH_2 + CO_2$.
4. $C_6H_5CH_2CO_2C_6H_5CH_2 + H_2O = C_6H_5CH_2CO_2H + C_6H_5CH_2OH$.
5. $C_6H_5CH_2OH + O = C_6H_5CHO + H_2O$.

3., 4. u. 5. treten nur ganz untergeordnet auf. (Bull. de l'Acad. roy. de Danemark **1897**. 397—432. Juni. [Oktober 1896.] Technische Hochschule. Kopenhagen. Sep. vom Vf.) Schmitz-Dumont.

D. Loiseau, *Über die Raffinose.* Vf. verwahrt sich zunächst gegen die Annahme Scheibler's, dafs Vf. die Bezeichnung „Raffinose" gewählt, weil dieser Körper erst sekundär beim Raffinieren des Rohzuckers entstände; Vf. wollte damit den Körper nur als einen besonderen Typus kennzeichnen, hat übrigens klar seine Vermutung ausgesprochen, Raffinose möge bereits in den Rüben vorgebildet sein. Die folgenden Mitteilungen über Krystallform, Wassergehalt, Drehungsvermögen, unterschiedliche Vergärung durch untergärige und obergärige Hefe enthalten bereits vom Vf. Veröffentlichtes und begründen die Priorität des Vf.'s gegenüber Scheibler hinsichtlich der Klarstellung der Inversions- und Gärungserscheinungen der Raffinose (Melitriose von Scheibler). Schliefslich giebt Vf. die Entstehungsgeschichte und theoretische Grundlage seiner 1888 bearbeiteten Bestimmungsmethode der Raffinose. (Sucrerie indigène **49**. 681; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **39**. 20—24 u. 27—30. 14/7.) Schmitz-D.

C. Scheibler, *Bemerkungen zu den vorstehenden Mitteilungen des Herrn Loiseau über die Raffinose.* Es wird die Unzweckmäfsigkeit u. Systemlosigkeit der Bezeichnung „Raffinose" klargelegt und auf wissenschaftlicher Grundlage die Annahme von ‚Melitriose" an ihrer Stelle gefordert. Die Prioritätsansprüche Loiseau's werden als unbegründet abgewiesen, weil derselbe früher keine richtige Erklärung seiner Gärverss. gegeben. Raffinose wurde von Scheibler bereits 3 Jahre vor Loiseau (1870) im Zucker beobachtet. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **39**. 30—33. 21/7.) Schmitz-D.

L. Barthe, *Neue Synthesen mittels des Cyanbernsteinsäureester.* I. Einwirkung von Trimethylenbromid. 3,45 g Na werden in 150 ccm A. gel., mit 30 g Cyanbernsteinsäureäthylester u. dann mit 13,25 g Trimethylenbromid versetzt u. das Gemisch 5 Stdn. am Rückflufskühler gekocht. Es entsteht hierbei nach der Gleichung:



der *Methylnitril-3,7-dimethylsäureäthylester-3,7-nonandisäureäthylester*, weifse, leichte Krystalle, F. 69°, Kp_{18}. 215°, Molekulargewicht gefunden: 438, ber.: 435.

II. **Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester.** Beim Kochen eines Gemisches von 25 g Cyanbernsteinsäureester, welcher mit einer Lsg. von 2,9 g Na in absol. A. behandelt worden war, und 24 g α-Bromisobuttersäureester bildet sich nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2\cdot CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaC\begin{cases} CN \\ CO_2C_2H_5 \\ CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{cases} = NaBr + \begin{array}{l} (CH_3)_2\cdot C{-}CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\;\, | \\ CN\cdot C{-}CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\; CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{array}.$$

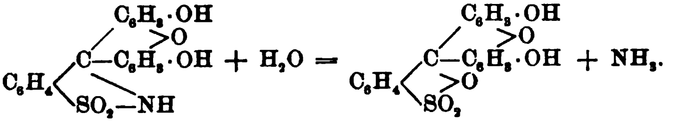
der *Dimethylcyantricarballylsäureäthylester*, ölige, bei —30° nicht krystallisierende Fl., Kp_{25}. 233—235°. — Der mit dem vorstehenden Prod. isomere, *symmetrische Dimethylcyantricarballylsäurediäthylester* (nebenstehende Formel) wurde durch Einw. von α-Monobrompropionsäureester auf Natriumcyanessigsäureäthylester früher (vgl. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris **1891**. 36) vom Vf. dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 182—83. [19/7.*].) Hesse.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C<^{CN}_{CO_2\cdot C_2H_5} \\ \quad\;\; | \\ CH_3\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$$

P. Monnet und **J. Koetschet**, *Die Saccharеïne, neue Farbstoffe aus Benzoësäuresulfimid (Saccharin).* Vff. haben beobachtet, dafs Benzoësäuresulfimid mit Phenolen und Amidophenolen unter B. von Verbb., welche den Phtaleïnen gleichen, reagieren. Die Umsetzung mit Phenolen erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + 2C_6H_5OH = H_2O + C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases} \\ SO_2 \end{cases}>NH.$$

Die so entstehenden phtaleïnähnlichen Verbb. sollen *Saccharеïne* genannt werden. Das *Phenolsaccharеïn* ist ein in Alkalien mit roter Farbe l. Körper, durch SS. wird die Lsg. entfärbt. Das Resorcinsaccharеïn ist in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz l., wie Fluoresceïn. Während aber Fluoresceïn nur zwei Säureradikale bindet, giebt das Resorcinsaccharеïn eine **Triacetylverb.** (I.). — Wie das Saccharin in o-Sulfobenzoës. und NH_3 zerlegt wird, so werden auch die Saccharеïne in die entsprechenden *Sulfureïne* gespalten:



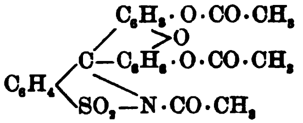
Resorcinsaccharеïn. Sulfureïn.

Diese Sulfureïne sind wahrscheinlich identisch mit den aus o-Sulfobenzoës. und Phenol entstehenden Kondensationsprodd.

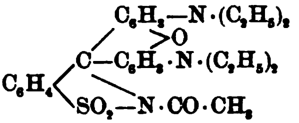
Die interessantesten Glieder der Reihe sind die Derivate des m-Amidophenols, welche bezüglich ihrer Farbkraft u. ihrer allgemeinen Eigenschaften den Rhodaminen analog sind. Infolge der Ggw. des H-Atomes der SO_2NH-Gruppe können aber durch Substitution dieses H-Atomes eine Reihe von Derivaten gewonnen werden. Es wurden auf diesem Wege die Acetyl- u. Äthylderivate des Diäthyl-m-amidophenolsaccharins (II. und III.) erhalten. — Es gelingt ferner, in den m-Amidophenolsaccharеïnen die

SO_2NH-Gruppe durch SO_2O zu ersetzen, und gewinnt man auf diesem Wege Prodd., welche wahrscheinlich mit den von Sandmeyer dargestellten Kondensationsprodd. aus o-Sulfobenzaldehyd und dialkylierten m-Amidophenolen identisch sind. — Die Sacchareïne unterscheiden sich von den Rhodaminen in einem wichtigen Punkte: Die in Salzform sehr intensiv färbenden Sacchareïne werden durch Zusatz von Alkalien, sogar durch k. verd. NH_3 sofort entfärbt. Verwandelt man dagegen die

I.



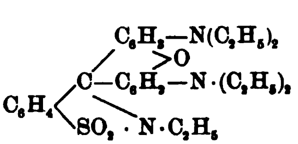
II.



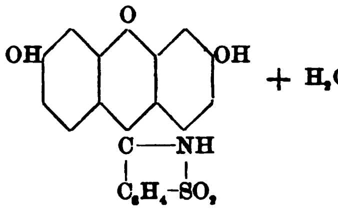
Sacchareïne in die entsprechenden Sulfureïne, so sind die so erhaltenen Farbstoffe gegen Alkalien äufserst beständig. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn das H-Atom der SO_2NH-Gruppe durch ein Säureradikal ersetzt wird. Das Acetylderivat des Diäthyl-m-amidophenolsacchareïns ist bezüglich seiner Beständigkeit gegen Alkalien dem Rhodamin oder dem entsprechenden Sulfureïn vollkommen vergleichbar. Erst bei längerem Kochen mit alkoh. KOH wird der Farbstoff infolge der Abspaltung der Acetylgruppe entfärbt. Wird an Stelle eines Säureradikals ein Alkylrest eingeführt, so werden die Eigenschaften des Farbstoffes nicht modifiziert.

Experimenteller Teil. — I. Kondensation von Saccharin mit Resorcin. 18 g reines Saccharin werden mit 22 g Resorcin und 2,2 g $AlCl_3$ 7 Stdn. lang auf 200—220° erhitzt, das Einwirkungsprod. mit Na_2CO_3 behandelt, wobei ein braunrotes, nicht weiter untersuchtes Prod. zurückbleibt. Aus der orangegelb gefärbten, beim Verdünnen stark fluoreszierenden Lsg. wird der Farbstoff durch SS. gefällt. Es gelang nicht, denselben direkt krystallisiert zu gewinnen. Duch Acetylieren und Verseifen des Triacetylprod. wurde das *Resorcinsacchareïn* (IV.) in Form lachsfarbener Krystallblättchen, F. 265—267°, unl. in W., zll. in A., ll. in verd. Alkalien, mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz erhalten. — *Triacetylresorcinsacchareïn* (I.), gelbliches Pulver, F. 286°, unl. in W., swl. in A. — Ebenso wie Fluoresceïn läfst sich auch das Resorcinsacchareïn in Halogensubstitutionsprodd. verwandeln. Dieselben sind rote Farbstoffe mit einer bläulicheren Nuance als die entsprechenden Fluoresceïnderivate. — *Bromresorcinsacchareïn*, braunrote Krystallblättchen, unl. in W., swl. in A., l. in Alkalien mit schöner, roter Färbung. — *Jodresorcinsacchareïn*, orangerotes, in Alkalien mit violettroter Färbung l. Pulver.

III.



IV.

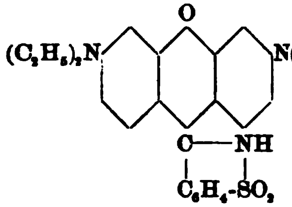


II. Kondensation des Saccharins mit alkylierten m-Amidophenolen. *Tetraäthyl-m-amidophenolsacchareïn* (V.) wird durch 36-stünd. Erhitzen von 100 g Diäthyl-m-amidophenol mit 200 g Saccharin auf 165° erhalten. Das Einwirkungsprod. wird durch Kochen mit Na_2CO_3 vom überschüssigen Saccharin befreit u. mehrere Stunden mit NaOH gekocht und die so entstehende Base in das Chlorhydrat verwandelt. Aus dem Chlorhydrat wird die Farbbase durch Einw. von NH_3 regeneriert

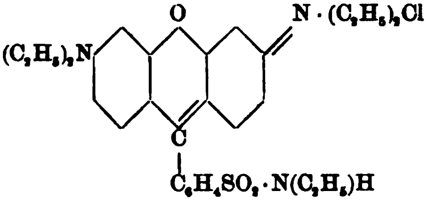
und aus Bzl. umkrystallisiert. Das Tetraäthyl-m-amidophenolsacchareïn hat F. 243°, ist zll. in A., Bzl., Toluol, Xylol, sll. in Chlf., unl. in Lg. — Chlorhydrat, kleine, grüne Krystalle mit metallischem Reflex, die wss. Lsgg. desselben werden schon beim Kochen unter Ausfällen der Base entfärbt. — Das Sulfat hat dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat. — Das *Sacchareïn des Dimethyl-m-amidophenols*, aus Dimethyl-m-amidophenol in analoger Weise dargestellt, hat ähnliche Eigenschaften wie das Diäthyl-m-amidophenolsacchareïn. — Das *Sacchareïn des Monoäthyl-m-amidophenols*, aus Monoäthyl-m-amidophenol und Saccharin in ganz gleicher Weise gewonnen, hat ähnliche Eigenschaften wie die vorstehenden Prodd. Die Farbe der Lsgg. ist gelber, es färbt Baumwolle ohne Beize, giebt bei Einw. von Essigsäureanhydrid eine farblose Acetylverb. — *Sacchareïn des Monophenyl-m-amidophenols*. Die Salze dieses Farbstoffes, welcher wie die vorhergehenden Prodd. dargestellt wird, sind unl. in W., l. in A. mit violettroter Färbung.

III. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diäthyl-m-amidophenolsacchareïn. Das *Acetyltetraäthyl-m-amidophenolsacchareïn* (II.) ist ein fast farbloses Krystallpulver, F. 230—232°, l. in w., angesäuertem W., ll. in Bzl., unl. in Lg., l. in A., Chlf., Ä. Verhalten beim Verseifen vgl. oben. — Die Salze sind ll. in W. mit violetter Fluoreszenz, die Lsgg. werden beim Kochen nicht entfärbt.

V.



VI.



IV. Äthylierung des Diäthyl-m-amidophenolsacchareïns. Das durch Einw. von C_2H_5J auf das Na-Salz der Base erhaltene *Äthyldiäthyl-m-amidophenolsacchareïn* (III.) ist eine farblose, kryst. Verb., F. 220—222°, wl. in Ä. und A., ll. in Bzl. Dieses Äthylderivat hat analoge Eigenschaften, wie das Ausgangsprod. selbst, die Salze sind wenig beständig, werden beim Kochen der wss. Lsgg. bereits zers. — Man könnte für die Äthylverb. in Salzform auch die Formel VI. annehmen. Ein Körper dieser Konstitution müfste eine Acetylverb. geben. Da aber die Verb. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert wird, so ist die Formel III. wahrscheinlicher. — Die Sacchareïne sind infolge der Sulfimidgruppe zu vielfachen Rkk. geeignet. So konnten Vff. bereits die Gruppe SO_2NH in die HSO_3-Gruppe verwandeln, wobei vollkommen anders als die Sacchareïne reagierende Farbstoffe erhalten wurden. Hierüber soll später berichtet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 690—702. 20/7. Saint-Fons. Wissenschaftl. Lab. des Société chim. des usines du Rhône.) Hessе.

Marcel Delépine, *Hydrobenzamid, Amarin und Lophin*. Vf. hat die Energieänderungen gemessen, welche beim Übergang von Hydrobenzamid in Amarin u. in Lophin stattfinden. — 1. *Hydrobenzamid*, $C_{21}H_{18}N_2$, ergab pro Molekül von 298 g eine Verbrennungswärme von 2666,1 cal. (konst. Vol.) und 2668,1 cal. (konst. Druck). Daraus folgt:

$C_{21} + H_{18} + N_2 = C_{21}H_{18}N_2$ (festes Hydrobenzamid) · · · · · · —66,8 Cal.

2. *Amarin*, $C_{21}H_{18}N_2$. Das durch Isomerisation von Hydrobenzamid entstehende Amarin hat die Zus. $C_{21}H_{18}N_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, welches F. 100° hat. Im wasserfreien Zustande hat dasselbe F. 130—131°. Die von Claus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1678)

angezeigte allotrope Modifikation existiert also nicht, es giebt nur ein Amarin. Auch die Verbrennungswärme der wasserhaltigen und wasserfreien Verb. ist verschieden:

	Pro Gramm	Pro Mol.
Amarin, F. 130—131° (wasserfrei)	8896,6 cal.	2651,2 cal.
Amarin, F. 100° (hydratisiert)	8636,6 cal.	2651,4 cal.
Bildungswärme des wasserfreien Amarins:		—51,9 Cal.
Bildungswärme des hydratisierten Amarins:		—52,1 Cal.

Diese aus den Verbrennungswärmen berechneten Bildungswärmen sind indessen nicht genau. Aus der Lösungs- und Neutralisationswärme ergeben sich folgende Bildungsgleichungen:

$C_{21} + H_{18} + N_2 = C_{21}H_{18}N_2$ (festes Amarin) . . . . —52,9 Cal.

$C_{21} + H_{18} + N_2 + {}^1/_2H_2O$ (flüssig) $= C_{21}H_{18}N_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ . . . . —51,8 Cal.

3. *Lophin*, $C_{21}H_{16}N_2$: Verbrennungswärme pro Gramm 8736 cal., pro Mol. von 296 g: 2585,85 cal. (konst. Vol.), 2587,6 cal. (konst. Druck). Bildungswärme:

$C_{21} + H_{16} + N_2 = C_{21}H_{16}N_2$ (fest) . . . . —55,3 Cal.

Aus diesen von ihm festgestellten thermischen Bestimmungen zieht Vf. eine Reihe von Schlufsfolgerungen. Es ergiebt sich, dafs die chemischen Umwandlungen auch der kompliziertesten Moleküle von den thermischen Gesetzen regiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 178—81. [19/7.*].) HESSE.

J. Moitessier, *Über einige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallnitraten.* Die Nitrate der Metalle der Magnesiareihe vereinigen sich ebenso wie die entsprechenden Halogensalze (vergl. Seite 113. 297. 354) mit Phenylhydrazin unter Bildung krystallinischer Verbindungen. Der Verfasser beschreibt die Darstellung der folgenden Verbindungen: *Phenylhydrazinkobaltnitrat*, $(NO_3)_2Co \cdot 2(C_6H_5 \cdot N_2H_3) \cdot H_2O$, mikroskopische, sternförmig gruppierte Nadeln, welche bei 210° blau werden, bei weiterem Erhitzen sich bräunen, ohne zu schmelzen, wl. in k. W. und k. A., l. in w. W., unl. in Ä. und Chlf. — *Phenylhydrazinzinknitrat*, $(NO_3)_2Zn \cdot 3(C_6H_5 \cdot N_2H_3)$, weifse Nadeln, F. 170° (unter Zers.), l. in W. und A., besonders in der Wärme, unl. in Ä. und Chlf. — *Phenylhydrazinkadmiumnitrat*, $(NO_3)_2Cd \cdot 3(C_6H_5N_2H_3)$, rhomboïdale Blättchen, F. 185°, l. in W. und A., besonders in der Wärme, unl. in Ä. u. Chlf. — *Phenylhydrazinnickelnitrat*, $(NO_3)_2Ni \cdot 4(C_6H_5N_2H_3)$, rhomboïdale, mikroskopische Blättchen, zers. bei 100—141°, l. in w. A. u. W. unter B. grüner Lsgg., wl. in Chlf., unl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 183—85. [19/7.*].) HESSE.

H. Vittenet, *Über eine oxydierende Wirkung des α-Monochlorcamphers.* Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Mol. Monochlorcampher mit einer aromatischen Base konstatiert man die B. eines Farbstoffes. So entsteht mit 1,2-Toluidin oder mit einem molekularen Gemenge von 1,3-Xylidin u. Anilin Fuchsin; mit Diphenylamin wurde Diphenylaminblau, mit α-Naphtylamin Naphtameïn erhalten. Dabei wurde immer die Ggw. von W. und des Chlorhydrats der betreffenden Base konstatiert. Der Monochlorcampher wirkt also durch die Ketongruppe oxydierend. Gewöhnlicher Campher zeigt unter denselben Bedingungen diese Erscheinung nicht. (Bull. Soc. Chim Paris [3.] **17**. 705. 20/7.) HESSE.

E. Léger, *Über die Aloïne.* Einleitend bespricht Vf. die verschiedenen Arbeiten über Aloïne. Diese zerfallen in zwei Gruppen: Die erstere umfafst das *Barbaloïn*, das *Socaloïn*, das *Zanaloïn*, das *Curaçaloïn*. Die zweite enthält nur einen Repräsentanten, das Nataloïn, welches sich von allen anderen Aloïnen durch seine fast völlige Unlöslichkeit in W., selbst in w. W., und durch seine geringe Löslichkeit in A. unter-

scheidet. Es ist nicht unmöglich, dafs die vier ersten Aloïne identisch sind. Eingehender hat Vf. das *Barbaloïn* untersucht. Die Zus. desselben wird in verschiedener Weise angegeben. Die Unterschiede in den Angaben der Autoren beruhen wahrscheinlich in der leichten Veränderlichkeit des Barbaloïns durch Einw. des W. Zur Gewinnung des Barbaloïns wurde daher W. ausgeschlossen u. nur Aceton mit wenig Eg. benutzt. Das in passender Weise gereinigte, zuletzt aus Methylalkohol umkrystallisierte Barbaloïn hat die Zus. $C_{16}H_{16}O_7 + H_2O$. Aus W. krystallisiert das Barbaloïn in gelben Nadeln von der Zus. $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Barbaloïn wird ein *Dibenzoylbarbaloïn*, $C_{16}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$, amorphe, geschmacklose Verb., sll. in A. und Ä., mit Acetylchlorid ein *Diacetylbarbaloïn* erhalten. —

Beim Umkrystallisieren des unreinen Barbaloïns aus Methylalkohol beobachtet man das Auftreten anderer Krystalle, kurze, gelbe Blättchen, welche 14—15% Krystallwasser enthalten. Die Verb. scheint ein isomeres Barbaloïn zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 185—88. [19/7.].) Hesse.

A. Wróblewski, *Zur Klassifikation der Proteïnstoffe.* Vf. schlägt folgende Klassifikation vor:

I. Klasse. Eiweifsstoffe.

1. Abteilung: Albumine
2. „ Globuline
3. „ Alkohollösliche Eiweifsstoffe
4. „ Albuminate
5. „ Koagulierte Eiweifsstoffe.

II. Klasse. Zusammengesetzte Eiweifsstoffe.

1. Abteilung: Glykoproteïde
2. „ Hämoglobine
3. „ Nucleoalbumine
4. „ Caseïne
5. „ (Histone) (?)
6. „ Nucleïne.

III. Klasse. Eiweifsähnliche (albuminoide) Substanzen.

1. Unterklasse.

1. Abteilung: Keratine
2. „ Elastine
3. „ Collagene
4. „ (Amyloid) (?)
5. „ Protamine

2. Unterklasse: Albumosen u. Peptone.

3. Unterklasse: Enzyme.

Die Albumosen und Peptone dürfen als Spaltungsprodd. der Eiweifskörper nicht zu diesen gezählt werden u. werden deshalb in eine Unterklasse rubriziert. Caseïne werden neben den Nucleoalbuminen in einer besonderen Abteilung aufgeführt, weil das Kuhcaseïn nur einen Pseudonucleïnkern und das Frauencaseïn keinen solchen enthält. Die Protamine gehören, da sie keine Millon'sche Rk. geben, zu den albuminoiden Substanzen. Auch die Enzyme sind nach Vf. als eiweifsähnliche Körper anzusehen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 306—8. 24/7. [12/7.] Zürich.) Siegfried.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Zega, *Kajmak.* Dieses als „serbische Butter“ eingeführte Milchprod. bildet die aus aufgekochter Milch, nach 12-stünd. Ruhe abgeschiedene, in der Regel gesalzene Rahmschicht; das Prod. steht dem Geschmack und seiner allerdings schwankenden Zus. nach dem Rahmkäse näher als der Butter. Die Mittelwerte aus den Analysen von zehn Proben ergaben:

Wasser	Fett	N-Substanz	Asche	Laktose	NaCl
31,55%	55,79%	6,25%	4,5%	2,01%	3,07%.

Eine frische Probe bestand aus:

Wasser	Fett	N-Substanz	Asche	Laktose	NaCl
41,51%	47,2%	9,56%	1,45%	1,03%	0,96%.

(Chem.-Ztg. **21**. 41; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 11.) PROSKAUER.

Carlo Besana, *Versuche zur Fabrikation von Butter unter Verwendung von elektiven Fermenten.* Vf. erprobt die in Dänemark bewährten Methoden in Italien und kommt zu folgenden Schlüssen: Die mit elektiven Fermenten bereitete Butter mufs nach zwei Richtungen hin geschätzt werden, einmal unter dem Gesichtspunkt des Aromas und dann unter dem Gesichtspunkt der Haltbarkeit. Das Aroma derartig bereiteter Butter wird von verschiedenen Personen verschieden beurteilt, die Haltbarkeit dagegen wird durch die neue Bereitungsmethode fraglos gesteigert. Die höchste Haltbarkeit besitzt eine Butter, welche aus pasteurisierter Milch, die mit elektivem Ferment angesäuert ist, bereitet wird. Zum Schlufs diskutiert Vf. das Verhältnis des Herstellungspreises solcher Butter zu den durch das Verf. erreichten Vorteilen und kommt dadurch zu der Anschauung, dafs das Verf. sich nur für den Grofsbetrieb empfiehlt. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 308—21,) FROMM.

H. Coudon und **L. Bussard**, *Die efsbare Kartoffel.* Vff. fanden beim Durchleuchten dünner Scheiben von Efskartoffeln, dafs dieselben drei verschiedene Schichten in den Kartoffeln zeigen, welche schon dem durchfallenden Licht verschiedenen Widerstand entgegensetzen, besonders aber ungleiche Dichte den Röntgenstrahlen entgegensetzen. Die äufserste Schicht enthält am meisten Trockensubstanz u. Stärke u. am wenigsten N. Der Kern ist am reichsten an W. und N, dagegen am ärmsten an Stärke. Die dazwischen liegende Schicht bildet ein Gemisch der beiden anderen. Analytische Unterss. von verschiedenen Kartoffelsorten, welche lediglich für industrielle Zwecke Verwendung finden, zeigten, dafs der kulinarische Wert der Kartoffel direkt proportional ist dem Gehalt an N u. umgekehrt proportional dem Gehalt an Stärke. Das verschiedenartige Verhalten der verschiedenen Kartoffelarten beim Kochen in h. W. schreiben Vff. nicht lediglich dem Gehalt an Stärke zu, sondern sie fanden, dafs der Widerstand der Knollen gegen das Zerfallen beim Kochen eine Funktion ist des Verhältnisses der Eiweifsstoffe zur Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 43—46.) HAEFCKE.

Willy Meyer, *Zur Beurteilung der Malzbiere.* Als „echte Malzgesundheitsbiere" wurden mit Saccharin und Zuckerkouleur versetzte Biere mit 6—9% Stammwürze für Kinder, Ammen und Rekonvaleszenten empfohlen. Das Gericht erblickte in diesem Gebahren keine Verfälschung oder Nachahmung, während das Berliner Polizeipräsidium bei „Malzbier" 12%, bei „Malzgesundheitsbier" >15% Stammwürze erfordert. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 260—61. 24/7. [9/7.] Görlitz. Öff. chem. Lab. v. Dr. B. ALEXANDER-KATZ.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Beitrag zur Untersuchung von Malzkaffee.* Der hohe Grad der Hygroskopizität von Malzkaffee und anderen Röstfabrikaten ist bei der Analyse in Betracht zu ziehen. Zwei Malzkaffeesorten, welche frisch gebrannt 0,05%, bezw. 0,36% W. enthielten, zeigten innerhalb eines Zeitraumes von drei Monaten, in Originalpapiersäcken aufbewahrt, eine Gewichtszunahme von 9,5%. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 261—62. 24/7. [20/6.] Nürnberg. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

J. Alfred Mjöen, *Zur Ätiologie des Ranzigwerdens der Fette.* Vf. bespricht einleitend die Arbeiten und Ansichten früherer Autoren über das Ranzigwerden der Fette. Die Unterss. dieser Forscher erstreckten sich meistens auf einen längeren Zeitraum. Im Gegensatz hierzu hat Vf. ein kürzeres Verf. eingeschlagen und zu diesem Zweck pflanzliche und tierische Fette der Einw. eines Luftstromes ausgesetzt,

wobei den das Ranzigwerden eventuell bedingenden Faktoren (Feuchtigkeit, Wärme, Licht, CO_2, Bakterien) Rechnung getragen wurde. Die Versuchsergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. — Der chemische Zersetzungsvorgang der Butter, welcher durch Einw. des Sonnenlichtes erzielt wird (Butter wird dabei sehr gelb), ist ein anderer als der durch Luft unter Ausschlufs des Sonnenlichtes hervorgerufene (Butter wird weifs). Ferner übt die Temperatur auf die Zers. einen grofsen Einflufs aus. — Die Verss. mit Leberthran zeigen im allgemeinen die gleichen Ergebnisse. Die einige Wochen einem Luftstrome ausgesetzten Thrane werden dick und mehr oder weniger gefärbt. Der vor Licht geschützte Thran veränderte dabei seine Farbe nicht, während dagegen ein auf 45° erwärmter dunkelbraun wurde. — Olivenöl, welches einige Wochen mit einem starken Luftstrome behandelt worden war, zeigte keine Veränderung. — Aus Vf.'s Verss. folgt, dafs bei der Oxydation der Fette das Licht zwar eine grofse Rolle spielt, jedoch nicht unbedingt nötig ist. Bakterien zersetzen frische Fette nicht. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 195 bis 203. Juli. München. Lab. f. angew. Chemie.) v. Soden.

H. Weller u. **M. Riegel**, *Zum Nachweis der Färbung von Wurstwaren.* Die vom Berliner Polizeipräsidium gegebene Vorschrift zur Unters. gefärbter Wurstwaren (die zu untersuchenden Würste werden mit mit W. verd. Glycerin 15 Min. lang auf dem Wasserbade erhitzt oder mit A. in der Kälte behandelt (eine Färbung des Lösungsmittels rührt von künstlichem Farbstoff her) ist unbrauchbar, weil mit Schweineblut getränktes Fleisch bei Ggw. von Kalisalpeter schön rot gefärbte Lsgg. giebt. Die rote Färbung entsteht auch bei dem Verf. von Bremer (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 45; C. **97**. I. 669) und wird durch die Einw. des KNO_3 auf Oxyhämoglobin hervorgerufen. Auf Wolle konnte der in A. l. Farbstoff nicht fixiert werden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 204—5. Juli. Darmstadt. Chem. Unters.-Amt.) v. Soden.

H. Weller, *Über das Vorkommen von Alkohol in der Milch.* Die Unters. einer Milch, welche von Kühen stammte, die aufser mit Kraftfuttermitteln auch mit alkoholhaltiger Schlempe gefüttert waren, ergab: D^{15}. 1,0335, Fett 3,89%, Trockensubstanz 13,307%, Alkohol 0,96%. Die Milch enthielt ferner sehr geringe Mengen eines aus der Schlempe stammenden, kratzend schmeckenden Körpers, welcher mit Wasserdampf abgetrieben werden konnte und sich aus dem Destillat in feinen Flocken abschied. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 206. Juli. Darmstadt. Chem. Unters.-Amt.) v. Soden.

Alfred H. Allen u. **F. Hudson Cox**, *Über die Gegenwart von Schwermetallen in Käse.* Der merkwürdige Befund F. W. Stoddart's von metallischem Pb in kanadischem Käse hat Vff. veranlafst, die im Handel befindlichen sogen. „Cheese Spice" zu untersuchen. Von zwei Proben bestand die eine aus *kryst. Zinksulfat*, die andere aus einer 38%ig. Zinksulfatlsg. Diese Mittel sollen scheinbar das Schwellen und Brechen des Käses verhindern. Beim praktischen Gebrauch gehen 99,28% des Zn in die Molken, und nur 0,72% verbleiben im Käse; auf eine Gallone Milch wird 1 g „Cheese Spice" angewendet. R. Bodmer fand in einem gelbgefärbten Käse aus Southwark 0,84 grains per lb. Zn, entsprechend 3,7 grains per lb. kryst. Zinksulfat, in einem rötlichen Käse 0,56 grains per lb. Zn, entsprechend 2,5 grains kryst. Zinksulfat. Hiernach scheint der $ZnSO_4$-Zusatz auch in färberischer Absicht gemacht zu werden. Stoddart's Pb-Befunde möchten Vff. auf Verwendung von Pb-Salzen in ähnlicher Absicht zurückführen, und sie erinnern daran, dafs man früher nicht allein $CuSO_4$, sondern sogar As_2O_3 als Präservierungsmittel für Käse verwendet hat. — In der Diskussion wurde die Frage der Schädlichkeit des Zn auf Grund der neueren Erfahrungen ventiliert. (Analyst **22**. 186—89. Juli. [2/6.*] London.) Hefelm.

Medizinische Chemie.

W. Kühnau und **F. Weiss**, *Weitere Mitteilungen zur Kenntnis der Harnsäureausscheidung bei Leukocytose und Hypoleukocytose, sowie zur Pathologie der Leukämie.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der von KÜHNAU früher veröffentlichten (Z. f. klin. Med. **28**. 534) über das Verhältnis der Harnsäureausscheidung zur Leukocytose. Vff. behandeln in vorliegendem Aufsatz die Fragen, wie sich beim Menschen bei „experimenteller" Leukocytose die Ausscheidung der Harns. verhalte, und ob bei Krankheiten, die mit einer Verminderung der Leukocyten einhergehen, eine dementsprechende Verminderung der Uratausscheidung stattfinde. In ersterem Falle konnte mit der Vermehrung der Leukocyten stets eine Steigerung der Produktion an Harns. und Xanthinkörpern beobachtet werden. Geringen Leukocytenwerten entsprachen, wie Verss. an Patienten erwiesen, sehr geringe Ausscheidungsmengen genannter Stoffe. (Z. klin. Med. **32**. 482—500. Breslau. Lab. med. Klin. Prof. KAST.) PROSKAUER.

Martin Jacoby, *Über die Ausscheidung der stickstoffhaltigen Harnbestandteile beim Diabetes mellitus.* Vf. hat die Harns. nach SALKOWSKI-LUDWIG, die Alloxurkörper nach der sehr zweifelhaft gewordenen KRÜGER-WULFF'schen Methode bestimmt. Beim Diabetes mellitus schwankte je nach der Schwere des Falles der Quotient Gesamt-Alloxurkörper-N: Gesamt-N zwischen 24,9 und 38,7 : 1, die absoluten Werte für die Gesamtalloxurkörper lagen zwischen 0,29 und 1,03. Bei einem aus Diabetes mellitus hervorgegangenen Diabetes insipidus betrug der erstgenannte Quotient 18,6 : 1, die Gesamtalloxurkörpermenge 0,57. (Z. klin. Med. **32**. 556—68. Berlin. II. Med. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

Wilh. Filehne, *Das Pyramidon. Phenyl-1-dimethyl-2.3-dimethylamin-4.5-pyrazolon.* Ohne etwa überhaupt jede antipyretische Wirkung der durch aromatische Gruppen substituierten Pyrazolonderivate bestreiten zu wollen, glaubt Vf., doch daran festhalten zu müssen, dafs die Wirksamkeit dieser Verbb. und ihre Brauchbarkeit wesentlich geringer ist, als die des Antipyrins. Daher müsse man den aromatischen Substituenten eine wirkliche Bedeutung zusprechen. Geht man vom Benzolkerne aus, so ist die Substituierung eines Atomes H durch die Pyrazolongruppe des Antipyrins von entscheidender Bedeutung (vgl. auch B. **26**. 408; C. **93**. I. 697). Bedeutungsvoll für die Gewinnung eines Mittels, wie des Antipyrins, ist die Einführung einer am N sitzenden CH_3-Gruppe, eine Erfahrung, die Vf. aus seinen Unterss. über Chinolinderivate (Kairin etc.) gewonnen hatte, deren Benutzung zur Darstellung des Antipyrins führte und jetzt auch für ihn der Anlafs zur Gewinnung des Paramidons geworden war. Aus diesen Gesichtspunkten wandte Vf. sein Hauptaugenmerk der Gruppe $N(CH_3)_2$ zu, die bei der Darst. des Antipyrins schon ihre Probe bestanden hatte und auch im Narcoticum par exc., dem Morphin, anzunehmen ist.

Über die Darst. des Paramidons sei auf die Beschreibung DRP. 71261 und die Arbeit von KNORR u. STOLZ (LIEBIG's Ann. **293**. 58; C. **96**. II. 1029) hingewiesen. In pharmakologischer Hinsicht glaubt Vf., durch die Substitution aller an C- und N-Atomen des Pyrazolonringes sitzenden H-Atome und durch die gröfstmöglichste Anhäufung der als spezifisch erkannten N—CH_3-Gruppen für den Weg vom Antipyrin aus einen gewissen prinzipiellen Abschlufs erreicht zu haben. Das Paramidon in W. im Verhältnis 1 : 10 l, ist beinahe geschmacklos; das Optimum seiner Löslichkeit liegt bei 80—82°. Mit Fe_2Cl_6, N_2O_3, mit rauchender HNO_3 erhitzt, giebt die Verb. Farbenrkk., die von denen des Antipyrins abweichen und viel vergänglicher sind, als diese. Mit Fe_2Cl_6 entsteht eine intensiv blauviolette, bald ins rotviolette übergehende, u. darauf verschwindende Färbung. Zu Harn in mäfsigen Mengen zugesetzt,

ist das Paramidon nur durch die Fe_2Cl_6-Rk. zu erkennen; das gleiche gilt für Harn nach Einnahme des Mittels per os. Doch ist in beiden Fällen die Rk. geändert, nämlich es resultiert eine dunkle Tokayerfarbe mit einem Stich ins Amethystfarbene. — Vf. beschreibt noch seine mit dem Pyramidon an Fröschen, Warmblütern und Menschen angestellten Verss., deren Ergebnisse er mit den Antipyrinwirkungen in Parallele stellt. Darnach war die antipyretische und auch schmerzstillende Wirkung nach Pyramidon eine sehr zuverlässige. (Z. klin. Med. **32**. 568—77. Breslau.) Prosk.

Hugo Haertel, *Differentialdiagnose zwischen Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung.* Verss. mit Kohlendunst und Leuchtgas an Tieren ergaben bei der Sektion dasselbe Resultat wie bei der Obduktion menschlicher Leichen, nämlich dafs dieselben Vergiftungsarten ganz verschiedene Erscheinungen an der Leiche machen können. Man darf die bei Tierverss. gefundenen Erscheinungen nicht auch bei menschlichen Leichen erwarten, und der Leichenbefund allein giebt kein sicheres Urteil, ob Leuchtgas- oder Kohlendunstvergiftung vorliegt.

Nach Wachholz (Krakau 1896) soll eine Methämoglobinlsg. schon nach geringen Mengen Leuchtgas sich röten, und das Methämoglobinspektrum, beim Einleiten selbst von Spuren Leuchtgas in eine Lösung von Methämoglobin, unverändert bleiben; bei Sättigung einer 5%igen Methämoglobinlsg. mit Leuchtgas trete aber eine völlige Absorption der Lichtstrahlen vom gelben bis violetten Felde ein. Dieses Verhalten wird durch gewisse Bestandteile des Leuchtgases, wie C_2H_4 und C_2H_2 hervorgebracht. Versetzt man bei der Diagnose das einer Leiche entnommene zu untersuchende Blut mit destilliertem W. und roter Blutlaugensalzlsg., bis im Spektrum die beiden dem CO-Hämoglobin zukommenden Absorptionsbänder verschwinden, und bleibt die Blutlsg. trotz weiteren Hinzusetzens von Ferricyankalium rot gefärbt, so handelt es sich um eine Leuchtgasvergiftung, wenn selbstverständlich zugleich die CO-Vergiftung durch eine der Spektralproben als sicher bewiesen wurde. Es entspricht dann ein dem reduzierten Hämoglobin ähnliches Absorptionsband einer stärker verd. Blutlsg., eine vollkommene Absorption der Lichtstrahlen im gelben, grünen und violetten Spektrumteil einer wenig verd. Blutlsg. Enthält die Lsg. wenig Leuchtgas, so wird auch noch das Methämoglobinabsorptionsband sichtbar. Die Nachprüfung der Wachholz'schen Angaben führte jedoch den Vf. zu dem Schlusse, dafs das Verf. sich nicht zur Unterscheidung von Leuchtgas u. Kohlendunst eigne. Diese wird sich immer durch die Umstände des betreffenden Falles am sichersten entscheiden lassen. (Dissertation. Berlin. 23/2.) Proskauer.

Karl Goldschmidt, *Über wasserlösliche Urate organischer Basen.* Man kann die organischen Basen, die mit der Harns. wasserlösliche Salze bilden, einteilen in eine Gruppe, deren Urate in h. W. l. sind, und in eine zweite Gruppe, deren Urate schon k. W. l. Zur ersten Gruppe gehören eine grofse Anzahl organischer Basen, wie Methylamin, Benzylamin, Nikotin, Tetrahydroisochinolin. Allenfalls kann man auch das Piperazin dazu rechnen, obwohl die Wasserlöslichkeit seines Urates nur gering ist. Von grofser Bedeutung für die Behandlung der Harnsäureerkrankungen des menschlichen Organismus ist die Fähigkeit der Basen der zweiten Gruppe, mit Harns. Salze zu bilden, die sich spielend in k. W. lösen. Diese Basen sind: das *Piperidin*, das *Äthylamin* und das *Propylamin*. Da das Piperidin immerhin ein Gift ist, das Propylamin sehr teuer ist, so scheint vor allem das Äthylamin dazu berufen, bei der Behandlung von Gicht und Blasensteinen eine Rolle zu spielen; es sind schon Verss. mit gutem Erfolge gemacht worden. (Chem.-Ztg. **21**. 544. 7/7.) Arendt.

Friedrich Kraus, *Die Resorption des Nahrungsfettes unter dem Einflusse des Karlsbader Mineralwassers.* Bei reichlicher Fettnahrung wurde das Fett derselben bis auf 1,7—8,1% ausgenutzt. Auch von einem Gichtkranken wurde die fettreiche Nahrung gut vertragen. (Berl. klin. Wchschr. **34**. 447—49. Karlsbad.) Siegfried.

E. Fiquet, *Einwirkung der Albumosen u. Peptone bei subkutanen Einspritzungen.* Bei der Einführung von Peptonen und Albumosen in die Blutzirkulation wirken dieselben nach allgemeiner Annahme bei Mengen von 0,3—0,8 g pro Kilogramm Gewicht des Tieres giftig. Vf. legt dar, daſs die Giftigkeit der Peptone u. Albumosen nur von der Ggw. von Albumotoxinen u. Ptomaïnen etc. in den schlecht gereinigten Prodd. herrührt. Zur Reinigung werden die rohen *Peptone* in wenig W. gel. u. die Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, wodurch Albuminoïde, Albumosen und Albumotoxine ausgefällt werden. Zur Lsg. wird dann so viel A. gesetzt, daſs der Gehalt derselben 68—70% beträgt. Der dann entstehende Nd. wird abfiltriert, die Fl. auf dem Wasserbade eingedampft, mit W. aufgenommen und dialysiert. Die von den Salzen auf diesem Wege getrennte Fl. wird mit viel absol. A. versetzt, wodurch die Peptone gefällt werden. — Die *Albumosen* werden auf Grund ihrer Löslichkeit in 50%igem A. gereinigt und aus der bei Anwendung von 50%igem A. entstehenden Lsg. durch Zusatz von mehr A. ausgefällt. — Zahlreiche Tierversuche, welche ausführlich beschrieben werden, ergaben die Ungiftigkeit der so gereinigten Produkte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1371—74. [14/6.*] Paris. Medizin. Fakultät. Laboratorium von Gautier.) Hesse.

Dioscoride Vitali, *Enthält der Harn nach Darreichung von Bromkalium organisch gebundenes Brom?* Vf. sucht die in der Überschrift gegebene Frage sowohl durch Verss. an sich selbst, wie auch durch Verss. an Tieren zu entscheiden und kommt nach sehr sorgfältiger Prüfung der Untersuchungsmethoden und nach zweckgemäſser Abänderung derselben zu dem Schlusse, die angeregte Frage zu verneinen. Bei der Prüfung der Untersuchungsmethoden wird festgestellt, daſs der Nachweis von Brom

1. mittels konz. H_2SO_4 und $CuSO_4$ (Vitali) durch Gegenwart von Nitraten u. Nitriten,
2. mittels CS_2 durch Ggw. von Nitriten, nicht aber von Nitraten,
3. mittels Stärkelsg. durch Ggw. von Nitriten, nicht aber von Nitraten verhindert wird. (Boll. Chim. Farm. **36**. 385—89. 1/7. [Juni.] Bologna.) Fromm.

Analytische Chemie.

H. Lescoeur, *Über die alkalimetrische Bestimmung der Metalle. Bestimmung des Quecksilbers.* In der vorliegenden Arbeit setzt Vf. seine früheren Mitteilungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 26. 119; C. **97**. I. 333. 486) fort. Er berichtet über die Anwendung seiner Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Hg, zur Unters. der van Swieten'schen Fl., zur Unters. eines Gemenges, welches eine S. teils im freien Zustande, teils als Merkuro- und Merkurisalz enthält, zur alkalimetrischen Best. des Chlors von Chloriden und zur Best. von Chloriden im W. und im Harn. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 706—12. 20/7.].) Hesse.

John Sjöqvist, *Einige Bemerkungen über die Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt.* Die vom Vf. empfohlene Bestimmungsmethode für die Gesamtsalzsäure im Mageninhalt (Ztschr. physiol. Ch. **13**. 1) ist von Jaksch (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **98**. 211; C. **89**. II. 510) modifiziert worden, wobei dieser übersah, daſs Vf. bereits die Titrierung vorschlug, um die Gewichtsanalyse zu umgehen. Gegen das Verf. haben sich nur wenige Forscher geäuſsert (Leo, Dtsch. med. Wchschr. **1891**. Nr. 41; Mizerski und Nencki, Arch. Sc. biolog. **1892**. 558; Martius u. Lüttke, C. **93**. I. 856). Vf. hat jetzt ein neues Verf. ausgearbeitet, das sich auf dem Verf. von Fresenius zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Baryts durch Ammoniumchromat einerseits, andererseits auf die Hager'sche Methode zur Titerstellung von Hyposulfitlsgg. gründet;

letztere beruht darauf, daſs Chromat durch starke HCl in Chromoxychlorid u. Chlor zerlegt wird.

10 ccm unfiltrierter Magensaft werden in einer kleinen Platin- oder Nickelschale mit ca. 0,5 g $BaCO_3$ (chlorfrei) eingedampft, wobei das $BaCO_3$ gleichmäſsig in der Fl. verteilt werden muſs. Der Rückstand wird bis zum Grauwerden der Asche bei gelinder Temperatur verascht. Die Asche wird mehrmals mit kleinen Mengen sd. W. so lange extrahiert, bis das ablaufende Filtrat keine Chlorrk. mehr zeigt. Letzteres soll 50 ccm nicht übersteigen u. wird mit 4 ccm Ammoniumacetat (aus 25%iger Essigs. und 10%igem NH_3 bereitet) und 1 ccm 25%iger Essigs. versetzt, dann aufgekocht und mit 15 ccm neutraler, 6%iger Lsg. von schwefelsäurefreiem Ammoniumchromat gefällt. Nach 1 Stde. wird filtriert, der Nd. mit h. chromathaltigem W. aufgeschlämmt, nach dem Erkalten durch das gleiche Filter filtriert, mit k. W. bis zum Verschwinden der Chromatrk. ($AgNO_3$-Rk.) gewaschen und samt Filter in den Becher zurückgebracht, in dem die Fällung geschah. Nach Zusatz von 10 ccm W. und einigen Tropfen 25%iger HCl wird das $BaCrO_4$ in Lsg. gebracht, 30 ccm W., 2 ccm Jodkaliumlsg. u. 5 ccm HCl (50%ig) hinzugefügt u. nunmehr mit Hyposulfit das freie Jod vorsichtig zurücktitriert.

Vf. weist dann schlieſslich noch nach, daſs das obige Chromatverf. auch bei Ggw. von Phosphaten gute Resultate giebt. (Z. klin. Med. **32.** 451—65. Stockholm. Karol-Inst.) Proskauer.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkaliacetat.* (Forts. von Chem. News **75.** 254; C. **97.** II. 72). Es werden Verss. über die Bedingungen mitgeteilt, unter welchen die vollständige Trennung des Eisens vom Nickel nach der Acetatmethode bewirkt wird. Jedes beliebige Volum Acetat kann angewendet werden, wenn nur die Wirkung eines zu groſsen Überschusses Acetat durch freie Essigsäure aufgehoben wird. Am besten ist es auch hier, eine kleine Menge freie Essigs. der neutralisierten Lsg. zuzusetzen und so lange Natriumacetat zur sd. Lsg., als noch eine Fällung von Eisenhydroxyd erfolgt. — Die Bestimmung des Nickels im Filtrat erfolgt durch Titration mit Cyankalium. Als Indikator eignet sich sehr gut eine kleine Menge Jodsilber. Enthält die Lsg. zu viel freies Ammoniak, so verschwindet die Trübung des Jodsilbers eher, als alles Nickel in das komplexe Cyanid übergeführt ist. Wenn man die freie S. vor der Titration neutralisiert, kann man Alizarin als Indikator benutzen. In der alkal. Lsg. giebt Alizarin zusammen mit dem Jodsilber eine Purpurfärbung, die wieder in fleischrot übergeht, wenn das Jodsilber gel. ist. (Chem. News **76.** 49 bis 51. 30/7.) Bodländer.

G. Morpurgo, *Zur Erkennung des Saccharins in den Weinen.* Das jetzt im Handel befindliche Saccharin ist nicht identisch mit dem in früheren Jahren verkauften. Da es keine Farbreaktionen besitzt, so läſst es sich nicht durch die bisher gebräuchlichen Rkk. erkennen. Die einzige jetzt verwendbare Methode zum Nachweis von Saccharin (bis zu 0,05%) ist die von Windisch angegebene, die Vf. unter folgender Abänderung ausführt: 400 ccm Wein werden, mit Talk und gereinigtem Sand vermischt, auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand zerrieben, mit 3 ccm offizineller Phosphorsäurelsg. versetzt und mit 100 g einer Mischung von Ä. und PAe. erschöpft. Die äth. Auszüge werden verdunstet, der Rückstand wird in Sodalsg. aufgenommen u. durch die Geschmacksprobe auf Saccharin geprüft. (Giorn. di Farm. di Trieste **1896.** I. 357; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12.** 95.) Prosk.

Karl Goldschmidt, *Zur Harnstoffbestimmung mittels Formaldehyd.* Vf. hat das aus Harnstoft und Formaldehyd in saurer Lsg. erhaltene Prod. noch einmal untersucht u. hält Thoms (S. 144) gegenüber die Zus. $C_5H_{10}N_4O_3$ aufrecht. (Chem.-Ztg. **21.** 586. 21/7.) Meyer.

A. Wróblewski, *Anwendung des Glan'schen Spektrophotometers auf die Tierchemie. Quantitative Bestimmung der Rhodansalze im Speichel.* KRÜSS hält die Bestimmung der Rhodansalze mit Hilfe des Spektrophotometers für unausführbar, da sich bei der Einw. von Eisenchlorid auf Rhodansalze Doppelsalze bilden sollen, Vf. hat zur Vermeidung der B. von Doppelsalzen Eisenoxydhydrat in Rhodanwasserstoffs. gelöst. Das Absorptionsverhältnis war jedoch nicht konstant, wahrscheinlich infolge von Dissociation. Diese wird vermieden durch Zusatz eines Überschusses der Rhodanwasserstoffsäure oder eines Eisensalzes. Für die spektrophotometrische Bestimmung des Rhodans im Speichel verwendet Vf. eine 1%ige Lsg. von Eisenchlorid in 1,4%ig. Salzs. A wurde zu 0,000 010 22 gefunden. (Anzeiger der Akademie der Wissenschaften Krakau **96**. 389—90. November 1896; Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

A. Wróblewski, *Anwendung des Glan'schen Spektrophotometers auf die Tierchemie. Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins im Blute.* Vf. hat mit dem GLAN'schen Spektrophotometer für Hunde-, Katzen- und Menschenblut das Absorptionsverhältnis (Konzentration der Lsg. durch Extinktionskoeffizient) als 0,001 50 bestimmt. Das Absorptionsverhältnis ist nur bei Konzentrationen des Oxyhämoglobins von 0,06—0,2% konstant, es wird bei zunehmender Verdünnung erst etwas kleiner und steigt dann wesentlich. Die beobachtete Region des Spektrums ist $\lambda = 554$ bis $\lambda = 545$. Bei der Verdünnung fällt das Absorptionsverhältnis in der Region für Hämoglobin $\lambda = 562{,}5$ bis $\lambda = 554$, während es in der Region des Oxyhämoglobins steigt. Vf. glaubt daher, dafs mit zunehmender Verdünnung eine Dissociation des Oxyhämoglobins unter B. von Hämoglobin eintritt.

Durch spektrophotometrische Hämoglobinbestimmungen wurde ein beträchtlicher Einflufs der nächtlichen Ruhe auf die Zunahme des Oxyhämoglobins im Blute beobachtet. Der Hämoglobingehalt einer trächtigen Hündin sank allmählich bis zum Werfen, in drei Wochen von 12,88% auf 6,21%. Das Blut der neugeworfenen Jungen enthielt 14,22% Hämoglobin, also wesentlich mehr, als das der Mutter. (Anzeiger der Akademie der Wissenschaften Krakau **96**. 386—89. November 1896; Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Paul Strüver, *Bestimmung des für Desinfektionszwecke mittels Lampen oder durch Formalin, bezw. Holzin erzeugten Formaldehyds.* Vf. hat es sich vor allen Dingen zur Aufgabe gestellt, zu ermitteln, wie viel wirksamer Formaldehyd bei den bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Formaldehydentw. für Desinfektionszwecke (DIEUDONNÉ'sche, TOLLENS'sche Lampe, oder aus Formalin durch einen Sprayapp. aus Holzin, mittels des TRILLAT'schen Autoklaven etc.) eigentlich in der Luft des zu desinfizierenden Raumes enthalten ist. Die Bestimmung geschah durch das titrimetrische und gewichtsanalytische Verf. nach Absorption des Aldehyds mittels NH_3. Die DIEUDONNÉ-KRELL'sche Formaldehydlampe (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 534; C. **95**. II. 607) ergab ungefähr die gleiche Aldehydausbeute (Verbrennen von $CH_3[OH]$) wie der TOLLENS'sche App. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 261; C. **95**. I. 729), nämlich 9,3, resp. 8% Aldehyd. Nach 24 Stunden waren in einem gut verschlossenen eisernen Schranke von den anfangs vorhandenen Formaldehyddämpfen nur noch 41% nachweisbar. Zur Desinfektion kleiner Räume, wie Schränke etc., ist die einfachste und beste Methode, das Formalin durch einen Sprayapp. zu zerstäuben, für gröfsere Zimmer eignet sich hierfür der TRILLAT'sche Autoklav. Um sicher zu sein, dafs der Raum von nicht sporenhaltigen Bacillen befreit ist, mufs auf 1 cbm Inhalt 1,6 g Formaldehyd gerechnet werden. Die Ausnutzung des TRILLAT'schen Formochlorals beträgt 77,68%, mithin sind pro Kubikzentimeter Raum 8,2 ccm davon zu verwenden. Die Leistung des „Holzins“ ist derjenigen der anderen Präparate fast gleich, nur müssen zur Desinfektion mehrere App. behufs Verdunstung desselben angewendet werden. (Z. Hyg. **25**. 356—88. Hyg. Inst. Jena.) PROSKAUER.

Theodor Koydl, *Über Klärmethoden zu Zwecken der Inversionsmethode.* Die von den österreichischen Zuckerchemikern vereinbarte Vorschrift für die Ausführung der Inversionsmethode hat im Laufe dieses Dezenniums mehrfach Wandlungen erfahren, welche aus dem Widerstreit hervorgingen zwischen der Scheu vor Verwendung gröſserer Mengen eines Klärmittels und der Einsicht, daſs eine ausreichende Entfärbung für eine exakte polarimetrische Unters. notwendige Vorbedingung sei. Im vergangenen Jahre ist man übereingekommen, in der Regel von einer Klärung durch Bleiessig abzusehen, jedoch in Fällen, wo anomale Melassen u. Osmosewässer vorliegen, da, wo die Behandlung extrahierter Kohle oder Blutkohle nicht zum Ziele führt, entweder „basischen Bleiessig" oder mehr noch basisches Bleinitrat nach Herles (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **1888/89**. 557; **1889/90**. 343) zu empfehlen. Bei der Kontrolle des Fabrikbetriebes spielen Restmelassen, die unbedingt eine Klärung durch Bleisalze erfordern, eine groſse Rolle. Vf. hat nun den Einfluſs der verschiedenen Klärmittel auf das optische Verhalten des Zuckers einer sehr gründlichen Prüfung unterzogen und insbesondere auch die Einw. der Klärmittel auf optisch aktive Nichtzuckerstoffe eingehend studiert. Von optisch aktivem Nichtzucker wurde in Betracht gezogen: Weins., Äpfels., Asparagins., Arabins., Raffinose, Invertzucker, dessen Zersetzungsprodd. durch CaO, Überhitzungsprodd. des Zuckers und deren Zersetzungsprodd. durch CaO, sowie Dextran. — Aus den vergleichenden Unterss. ergiebt sich, daſs dem basischen Bleinitrat gegenüber Bleiessig ein viel energischeres Fällungsvermögen zukommt, und daſs ein Überschuſs des Klärmittels — der bei den meisten geprüften Stoffen wünschenswert erschien — bei weitem nicht so nachteilig ist, wie ein Überschuſs an Bleiessig. Auch bei der optischen Prüfung eines Gemisches von reinem Zucker mit den Begleitstoffen der Melasse, einer künstlichen Melasse, erwies sich das von Herles vorgeschlagene basische Bleinitrat allen anderen Klärmitteln überlegen, obschon auch mit diesem nach dem Inversionsverf. nicht absolut zutreffende Werte erlangt werden. Herles' Klärmittel empfiehlt sich jedoch nicht nur für die Inversionsmethode, sondern auch für die direkte Polarisation. Die von Herles für die Inversionsmethode unter Verwendung seines Klärmittels bestimmte Konstante für 133,47 20° gilt nur für eine bestimmte Menge des zugesetzten Klärmittels; in Fällen, wo nur wenige Kubikzentimeter des Klärmittels ausreichen, ist die normale Konstante von 132,7 anzuwenden. Das basische Bleinitrat ist nach der letzten Vorschrift von Herles (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 189. 522; C. **97**. I. 332) zu bereiten. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **21**. 639—72. Juli. Nestowitz.)

Hefelmann.

Bibliographie.

Arnaud, F., Etudes sur le Phosphore et Phosphorisme professionnel. Paris 1897. gr. in-8. 354 pg. Mark 4,30.

Bancroft, W. D., The Phase Rule. Ithaka, N.-Y., 1897. Imp. 8. VIII and 255 pg. with 53 figures. Mark 16.

Durand-Claye, C. L., Derôme et Feret, R., Chimie appliquée à l'Art de l'Ingenieur. 2. édition, revue et considérablement augmentée. 2 parties. Paris 1897. 8. XIII et 590 pg. av. figures.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de Frémy. Tome IX: Chimie organique. Section 2: Chimie physiologique. Fascicule II: Chimie des Liquides et des Tissus de l'Organisme. Partie 3, livre II: Les Echanges nutritifs par Lambling. Paris 1897. gr. in-8. pg. 407—551. Mark 6,30.

Griessmayer, V., Die Proteïde der Getreidearten, Hülsenfrüchte u. Ölsamen, sowie einiger Steinfrüchte. Heidelberg 1897. gr. 8. XVI u. 301 SS. Mark 10.

Kahlbaum, G. W. A., Studien über die Spannkraftmessungen, in Gemeinschaft mit C. G. v. Wirkner u. A. Abteilung II. 1. Hälfte. Basel 1897. gr. 8. SS. XII u. 1—221 mit 4 Tafeln u. Abbildungen. Mark 8.
Abteil. I. 1893. 315 SS. mit 12 Tafeln. Mark 10.

Neumeister, R., Lehrbuch der physiologischen Chemie, mit Berücksichtigung der pathologischen Verhältnisse. 2., vielfach vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage. Jena 1897. gr. 8. XVII und 927 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 17.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Nr. 86 und 87. Leipzig 1897. 8. 104 u. 108 SS. mit 63 Holzschnitten. Leinenbände. Mark 4,20.
Inhalt: Faraday, M., Experimentalunterss. über Elektrizität II u. III (Reihe 3—8). (1833—34). Herausgegeben von A. J. v. Oettingen.

Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Herausgegeben von E. Voit. Band I. Heft 3: **Feussner, K.**, Die Ziele der neueren elektrotechnischen Arbeiten der Physikalisch-technischen Reichsanstalt. Stuttgart 1897. gr. 8. SS. 115—146 mit 9 Abbildungen. Mark 1.

Schorlemmer, C., Lehrbuch der Kohlenstoffverbb. oder der organ. Chemie. (Zugleich als II. Band von Roscoe-Schorlemmer's kurzem Lehrbuch der Chemie.) 3., verbesserte Auflage, bearbeitet von J. W. Brühl und O. Aschan. II. Hälfte. Abteilung 3. Braunschweig 1897. 8. SS. XXX und 1319—1650 mit Holzschnitten. Mark 5,50.
Das jetzt vollständige Werk, 1680 SS. mit Holzschnitten, Mark 24,50.

Wodtke, A., Die neuesten Verff. im Brennereibetriebe. Reval 1897. gr. 8. Mark 5.

Patente.

Künstliche Massen. **Ch. J. Grist**, London, *Herstellung einer für wasserdichte Überzüge, sowie für Dichtungs- u. Isolierzwecke etc. geeigneten Masse.* Zur Herst. der M. für wasserdichte Überzüge, sowie für Dichtungs- und Isolierzwecke reinigt man Faserstoff animalischen oder vegetabilischen Ursprunges und entfernt jede Spur von Feuchtigkeit durch Zuführen von heifser Luft. Nachdem die Fasern kurze Zeit in zum Teil oxydiertes Öl (gekochtes Leinöl) gebracht worden sind, werden sie von dem noch anhaftenden Öle durch Centrifugieren befreit, auf Drahtgewebe ausgebreitet u. der Einw. eines heifsen Luftstromes ausgesetzt, um die an der Oberfläche noch anhaftenden Ölpartikelchen zu trocknen und zu oxydieren. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Darauf werden die Fasern in einer Walzenmühle gemahlen, mit oder ohne Zusatz von Schwefelpulver zwischen Quetschwalzen gebracht und nochmals unter Zusatz von Ocker oder anderen Farben zwischen Quetschwalzen verarbeitet. Bei der Bereitung der M. für Isolierzwecke wird dieser während des Mahlens und Quetschens ein gröfserer Prozentsatz an Schwefel zugegeben und ca. 5—25 °/₀ Guttapercha beigemischt. Um die M. geschmeidiger zu machen, wird sie mit Terpentin oder anderen geeigneten Mitteln behandelt. (Patentbl. **18.** 380. DRP. 92086. 10/1. 96.)

Holz. **Fidelius Tschofen**, Wien. *Verfahren zur Verzierung oder Musterung von Holz.* Das Verf. besteht darin, dafs die das Muster bildenden Farben von einer Druckfläche (lithographischem Stein) mit Hülfe eines Papiers, welches mit Kali-Wasserglas, dem einige Tropfen Glycerin zugesetzt sind, um einem Abspringen des Überzuges vorzubeugen, überzogen ist, abgehoben, auf Holz übertragen u. auf diesem mittels Druckwalze oder Presse befestigt werden. (Patentbl. **18.** 311. DRP. 91725. 30/10. 95.)

Gespinstfasern. **Alfred Francis Bilderbeck-Gomefs**, South Kensington, London, *Verfahren zur Aufbereitung von Pflanzenfasern für die Textil-Industrie.* Das Verf. besteht in der Behandlung der Fasern mit verd. Salpeters., Neutralisierung mit einer Ätzalkali-Base und Kochen in einer Ätzalkalilsg., welcher Zink in

Form von Zinkstaub zugesetzt wird. Durch diese Behandlung des Fasermaterials wird die sogenannte Epidermis vollständig entfernt, ohne dafs die Faser bei dieser Behandlung in irgend einer Weise leidet. (Patentbl. **18**. 291. DRP. 91823. 4/7. 95.)

Papier. **Andreas Kufferath**, Mariaweiler b. Düren, Rheinland, *Siebwalze für Papiermaschinen.* An der Innenfläche der Siebwalze sind Schöpfrinnen angebracht, welche das im Inneren der Walze sich ansammelnde W. aufnehmen und bei der Drehung der Walze in eine auf der feststehenden hohlen Welle der Walze angeordnete Rinne ausgiefsen. Das W. kann dann durch die hohle Welle abfliefsen. (Patentbl. **18**. 316. DRP. 91235. 8/9. 96.)

Leder. **A. F. Diehl**, Weimar, *Verfahren zur Behandlung von Fellen und Häuten.* Die Häute werden unterhalb der Gerbefl. in beständiger Bewegung schwimmend erhalten und einer Behandlung von Fll. von ansteigend höheren Stärkegraden nach einander unterworfen. Zur Ausführung des Verfahrens dienen die bekannten, in die Fl. eintauchenden, durchlässigen Trommeln. Sie sind zum Ausheben eingerichtet und bleiben bis zur Beendigung der Behandlung in demselben Flüssigkeitsbehälter und vollständig untergetaucht, während die zur systematischen Behandlung benutzten Fll. von verschiedener Konzentration beim Überführen aus einem Flüssigkeitsbehälter in den nächsten gesondert gehalten werden. Um die Häute in den Trommeln schwimmend za erhalten, sind an der Innenseite des Trommelmantels Winkeleisen angeordnet, deren Schenkel nach einwärts gerichtet sind, so dafs sie den Häuten nur eine beschränkte Auflage bieten. (Patentbl. **18**. 379. DRP. 91316. 22/9. 95.)

Martin Alexander Lehfeldt, Breslau, *Verfahren zum Durchsichtigmachen und Härten von Tierhäuten.* Die enthaarte Haut wird in Öl, Vaseline oder Fetten erhitzt, ohne dafs sie jedoch vorher einer Gerbung unterworfen würde. Das so behandelte Rohmaterial erhält eine vollständig harte, hornartige Struktur, welcher durch Glätten und Polieren eine glasförmige Oberfläche gegeben werden kann. Gleichzeitig erhält die Haut durch das Erhitzen, und zwar je nach Dauer desselben und nach Temperatur des Öles, eine gröfsere Dicke als vorher. Die Dauer dieser Erhitzung hängt von der Struktur der Haut, sowie davon ab, welche Stärkedimensionen dieselbe besitzt, und welche erreicht werden sollen; sie beträgt je nach der Stärke 1—10 Min. Die so behandelte Haut wird geprefst, getrocknet, geebnet und schliefslich poliert. Nach dem Polieren ist das Material nahezu durchsichtig und kann je nach Wunsch verschiedene Härte erhalten, so dafs man im stande ist, ein Material herzustellen, welches gestanzt, getrieben, geprefst, gefräst u. in ähnlicher Weise behandelt werden kann. Das neue Material soll als Ersatz für Celluloid, Horn oder dgl. dienen; hauptsächlich zu Isolierungen für elektrotechnische Zwecke. (Patentbl. **18**. 398. DRP. 92362. 13/10. 95.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Henri Gielis**, Berlin, *Verfahren zur Leuchtgasbereitung.* Die Kohle wird während des Betriebes der Retorte mittels einer an einem Ende derselben angebrachten Wurfvorrichtung in den hinteren Teil behufs völligen Gasaustreibens geworfen, wobei sie vorher einen stark geheizten, event. engeren Retortenteil passiert, ohne auf dessen Grundfläche aufzuruhen. (Patentbl. **18**. 326. DRP. 91123. 4/2. 96.)

Gustave Cabrié, Paris, *Karburiervorrichtung.* Bei dieser Vorrichtung wird der zu karburierende Gasstrom durch den flüssigen KW-stoff hindurchgeblasen, tritt dann durch eine in letzteren eintauchende, dochtartig poröse Glocke und dann durch eine ebensolche, aber nicht in den KW-stoff eintauchende Glocke hindurch, wo überschüssiger KW-stoff zurückgehalten wird. (Patentbl. **18**. 326. DRP. 91143. 23/1. 96.)

J. F. Duke, London, *Verfahren zur Herstellung von Selbstzündern für Leuchtgas.* Man setzt ein mit einer Lsg. von Platinchlorid oder einem ähnlichen Platinsalze getränktes Meerschaumstück unter Luftabschlufs einem erwärmten Strom von KW-stoffgas aus und führt dadurch das Platinsalz in den Poren des Meerschaumstückes in Platinschwarz über, zum Zweck, vermittels dieses so präparierten Meerschaumstückes in einem Leuchtgasstrom die zur Entzündung erforderliche Temperaturerhöhung beliebig oft erzielen zu können. (Patentbl. **18**. 327. DRP. 91284. 28/5. 95.)

Gaston Kern, Paris, *Gasbehälter mit Vorrichtung zur Herstellung von Acetylengas.* (DRP. 91511. 3/6. 96.)

Sprengstoffe. **Eugen Mutzka**, Berlin, *Wasserdichter und schlagwettersicherer Überzug für Sprengpatronen.* Der Überzug, mit dem die papiernen Patronenhülsen überzogen werden, besteht aus Chromleim oder Gerbsäureleim, dem ein Zusatz von Glycerin und von Permanentweifs oder anderen Füllstoffen gegeben werden kann. (Patentbl. **18**. 334. DRP. 91731. 20/6. 96.)

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Wittenberg, *Zündschnur, welche die Zündung ohne Feuererscheinung fortpflanzt.* Das Verf. der Herstellung einer wettersicheren Zündschnur gemäfs Pat. 88117 hat eine weitere Ausbildung dadurch erfahren, dafs dem Faserstoff, der das Material des eigentlichen Zündfadens bildet, noch Eiweifs oder Chromleim (in letzterem Falle mit darauf folgender Belichtung des imprägnierten Fadens) zugesetzt werden. Hierdurch wird eine sichere Fortpflanzung des Feuers, sowie ein wirksamer Schutz gegen Feuchtigkeit erreicht. (Patentbl. **18**. 390. DRP. 91902. 9/1. 96. — IV. Zus.-Pat. zu 88117. 5/11. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 897 u. 1038.)

Nahrungsmittel. **Boldt & Vogel**, Hamburg, *Verfahren zum Pasteurisieren und Sterilisieren von Nahrungsmitteln u. dgl.* Das Verf. besteht in der Behandlung der zu pasteurisierenden oder zu sterilisierenden, in geschlossenen Gefäfsen befindlichen Nahrungsmittel mit feuchter Wärme in der Weise, dafs die betreffenden Gefäfse in ein im Sterilisierapparat angeordnetes Gestell, sogen. Zellenrad, eingestellt werden, welches während des Sterilisierprozesses in Umdrehung versetzt wird, infolgedessen der Inhalt der Gefäfse fortgesetzt eine andere Lage erhält und eine gleichmäfsige Erwärmung erfährt. (Patentbl. **18**. 384. DRP. 91373. 12/6. 96.)

Dierks und **Möllmann**, Osnabrück, *Sterilisierapparat mit Einrichtung zum Öffnen und Schliefsen der Gefäfse von aufsen.* Bei dem im Hauptpat. beschriebenen Sterilisierapp. mit Einrichtung zum Öffnen und Schliefsen der Gefäfse von aufsen, sind die Gefäfse mit ihren Verschlufsbügeln einseitig an einer exzentrisch gelagerten Welle oder an mit dieser verbundenen Ansätzen aufgehängt, so dafs durch entsprechendes Drehen der Welle ein Öffnen und Schliefsen des Verschlusses bewirkt wird. Statt dessen werden jetzt die Gefäfse mit ihren Verschlufsbügeln auf der einen Seite an eine festliegende Schiene gehängt, auf der anderen mit einer exzentrisch gelagerten Welle verbunden. Das Aufhängen an eine feste Schiene soll ermöglichen, dafs auch kleinere Flaschen, deren Gewicht u. Inhalt nicht ausreichend wäre, um den erforderlichen Widerstand gegen die zu erfordernde Kraftleistung beim Öffnen u. Schliefsen entgegenzubringen, verwendet werden können. (Patentbl. **18**. 315. DRP. 91516. 3/4. 96. — Zus.-Pat. zu 89904. 15/12. 95.; vgl. C. **97**. I. 1142.)

Carl Wilhelm Ramstedt, Tranbygge, Kungsangen, Schweden, *Apparat zum Pasteurisieren und Sterilisieren von Flüssigkeiten.* (DRP. 91125. 20/8. 96.)

Emil von Bühler, Charlottenburg, *Apparat zum Sterilisieren und Kühlen von Flüssigkeiten.* An Stelle des vom Deckel herabhängenden konz. Heizkammersystems des durch Pat. 89439 geschützten App. wird eine einwandige Glocke entweder mit ihrem Boden direkt oder mittels Stege an der Innenseite des Deckels des App. befestigt. (Patentbl. **18**. 331. DRP. 91148. 3/3. 95. — Zus.-Pat. zu 89439. 22/12. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1184.)

B. Alexander-Katz, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen Extrakten aus Kaffee, Thee, Maté oder dergl.* Kaffee, Thee, Maté und dergl. Pflanzenstoffe werden mit W. extrahiert, und das Extrakt wird unter Zusatz von Neutralisationsmitteln, welche in W. l. sind u. mit der Gerbs. des Extraktes wasserl. Salze bilden, in einer der vorhandenen Gerbsäuremenge äquivalenten Menge eingedampft, wobei event. noch Zucker zugesetzt wird. (Patentbl. **18**. 297. DRP. 91826. 5/6. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 9. Aug. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 9. 1. September.

Anorganische Chemie.

H. Wilson Hake, *Weitere Versuche über die Absorption von Feuchtigkeit durch zerfließsliche Substanzen.* Bei den früheren Verss. (Proceedings Chem. Soc. **1896**. Nr. 12—33; C. **96**. I. 788) war der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre nicht berücksichtigt worden. Es wurde in neueren Verss. der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt oder die Luft bei bekannter Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigt. Die Versuche wurden angestellt mit den Chloriden von Li, Mg, Cd, Ca, Cu, Ni, Co, Fe, Mn und Pt, den Nitraten von Na, Mg und Mn, mit Schwefels. und mit Natriumformat. Die Salze ziehen unter wechselnden Bedingungen Wassermengen an, die bestimmten Hydraten entsprechen. Nachdem sie eine maximale Menge W. angezogen haben, folgt in allen Fällen eine Gewichtsabnahme, und in vier Fällen gehen die Salze auf die ursprüngliche Hydratationsstufe zurück, und krystallisieren aus. Wiewohl die Wasseraufnahme immer einem bestimmten Hydrat entspricht, ist die Hydratation derselben Substanz nicht immer die gleiche, sondern abhängig von der Temperatur, dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und den Bedingungen, unter denen die Luft Zutritt zum Salze hat. Der Vf. glaubt, durch seine Verss. dargethan zu haben, dafs die Deliqueszenz durch Hydratbildung verursacht sei. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 147. [17/7.*].) BODLÄNDER.

Th. Gross, *Über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels.* In weiterer experimenteller Verfolgung seiner Ansichten über S gelangte Vf. durch Schmelzen von $FeSO_4$ mit viel KOH, bezw. KOH und K_2CO_3, im Silbertiegel zu einer schwarzen, pulverigen Substanz (δ), deren Eigenschaften an Si erinnern, sonst aber auf kein bekanntes Element passen (vgl. Element Bythium des Vf.'s, Elektrochem. Ztschr. **4**. 1; C. **97**. I. 897). Da die Verss. des Vf.'s noch zu keinem Abschlufs geklärt sind, so sei bezüglich der Eigenschaften der Substanz δ auf das Original verwiesen. (Elektrochem. Ztschr. **4**. 112—15.) SCHMITZ-DUMONT.

Ad. Carnot und **Goutal**, *Untersuchungen über den Zustand der Elemente im Gufseisen und Stahl aufser Kohlenstoff.* (Forts. von S. 516.) 1. Mangan. Ist Mn in geringer Menge vorhanden, so findet sich dasselbe fast ganz in Form von Mangansulfid oder -silicid vor. Bei Ggw. gröfserer Mengen bewirken die von den Vffn. angewandten Lösungsmittel auch eine Lsg. des Mn, so dafs man nicht entscheiden kann, ob das Mn gel. oder gebunden vorhanden ist.

2. Kupfer. 2 g eines 3,4% Cu enthaltenden Stahls ergeben bei der Einw. von 5%iger HCl bei Luftabschlufs im CO_2-Strom einen Rückstand von 0,066 g reinen Kupfers. Das Cu ist also einfach gelöst.

3. Nickel. Bei Einw. von neutralem Kupferkaliumreagens verschwindet Ni vollständig. Bei Einw. von verd. S. bleibt das Metall partiell ungelöst. Dasselbe ist eisenfrei, woraus sich für Ni dieselbe Folgerung ergiebt, wie für Mn.

4. Chrom. Ein Stahl mit 2,5% Chromgehalt wird von verd. k. HCl leicht angegriffen, wenn er stark kohlenstoffhaltig ist. Kupferkaliumchlorid läfst das gesamte Cr kohlenstoffreicher Stahlsorten ungel. und löst einen Teil des Cr von kohlenstoff-

ärmerem Stahl. Die ungel. Rückstände enthalten Cr, C und Fe. Cr befindet sich also als Carbid im Stahl.

5. Titan ist nicht gebunden im Stahl, sondern nur gelöst.

6. Wolfram. Bei Einw. von HCl auf Wolframstahl erhält man als Rückstand ein Carbid von der Zus. Fe_3Wo, welches bei Einw. von Kupfersalz zers. wird.

7. Molybdän. Bei Einw. verdd. SS. auf Molybdänstahl erhält man ein unl. Carbid von der Formel Fe_3Mo_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 213—16. [26/7.*].)

Hesse.

G. C. Stone und **D. A. van Ingen**, *Die Ferrocyanide von Zink und Mangan.* Vff. untersuchten den Einflufs von Temperatur u. Säuregrad der Lsgg. auf Zus. der durch K_4FeCy_6 in Zn- u. Mn-Lsgg. erzeugten Ndd. Die sorgfältig ausgewaschenen Ndd. zeigten nachstehende Zuss.: 1. Zn-Verbb.; aus neutraler, k. Lsg. bei Anwendung eines kleinen Überschusses an Ferrocyanid ZnK_2FeCy_6, bei Anwendung eines Überschusses an Zn-Salz die gleiche Zus.; aus k. Lsg., 5 ccm HCl in 100 ccm haltend, $Zn_{10}K_8(FeCy_6)_7$; aus h., neutraler Lsg. $Zn_4K_4(FeCy_6)_3$; aus h., 5 ccm HCl in 100 ccm haltender, sowie aus sehr verd., auf 100 ccm 1 ccm verd. HCl (1 : 6) haltender ebenfalls $Zn_4K_4(FeCy_6)_3$. Ein als Zn_2FeCy_6 verkauftes Handelspräparat war $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$. — 2. Mn-Verbb.; aus k., neutraler Lsg. bei kleinem Überschufs an Mn-Salz oder Ferrocyanid MnK_2FeCy_6; aus k. Lsg. mit 5 ccm HCl in 100 ccm $Mn_4K_4(FeCy_6)_3$; aus h. Lsg., neutral oder 5 ccm HCl in 100 ccm haltend, wahrscheinlich MnK_2FeCy_6; aus k., verd., 1 ccm verd. HCl in 100 ccm haltender Lsg. ebenfalls MnK_2FeCy_6. In einer zweiten Versuchsreihe wurde geprüft, ob die bei Titration von Zn- u. Mn-Salzen mit K_4FeCy_6 gebräuchlichen Indikatoren unter verschiedenen Bedingungen die B. gleich oder verschieden zusammengesetzter Salze anzeigen. In k. Lsg. mit $^1/_7$ ccm HCl in 100 ccm zeigten Uransalze das Ende der Titration bei einem Zn_2FeCy_6 entsprechenden Verbrauch von K_4FeCy_6 an, in h. Lsg. mit 10 ccm HCl in 100 ccm entsprechend $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$, wenn ein Tropfen von der Lsg. mit einem Tropfen der Uransalzlsg. gemischt wurde; wenn indessen die Tropfen in bekannter Weise nebeneinander auf Filtrierpapier gebracht wurden, so reagierte dieser Indikator bei k. Lsg. mit $^1/_7$ ccm HCl in 100 ccm entsprechend B. von $Zn_4K_4(FeCy_6)_3$, ebenso verhielten sich $CuCl_2$ u. $FeCl_3$. Co reagierte unter denselben Bedingungen, wenn als konz. Lsg. angewandt, entsprechend $Zn_4K_4(FeCy_6)_3$, wenn als sehr verd. Lsg., entsprechend $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$. Bei Mn zeigten für k. Lsg. mit $^1/_7$ ccm HCl in 100 ccm konz. Co- und Ur-Lsg. das Ende der Titration entsprechend MnK_2FeCy_6, sehr verd. Co-Lsg. entsprechend $Mn_3K_2(FeCy_6)_2$ an. Co-Lsg. erwies sich als empfindlichster Indikator; bei ihr erfolgte die Rk. sofort, während dieselbe bei den übrigen erst nach einer gewissen Zeit erkennbar wurde. Aus vorstehenden Verss. folgt, dafs bei Titrationen mit K_4FeCy_6 von gröfster Wichtigkeit peinlichste Einhaltung gleicher Bedingungen gefordert werden mufs. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 542—47. Juli. [15/5.].) Schmitz-Dumont.

E. H. Miller u. **J. A. Mathews**, *Über die Ferrocyanide des Zinks u. Mangans.* Um die Frage zu entscheiden, ob durch K_4FeCy_6 in Zn- und Mn-Lsgg. normale Ferrocyanide oder K-haltende Doppelferrocyanide gefällt werden, wurden k. Lsgg. von $ZnCl_2$ u. $MnCl_2$ mit HCl angesäuert, mit K_4FeCy_6-Lsg. versetzt, so dafs einmal die Chloride, das andere Mal K_4FeCy_6 im Überschufs war. Die Analyse der durch wochenlang fortgesetztes Dekantieren ausgewaschenen Ndd. analysiert ergaben Folgendes: Die Ndd. sind Doppelferrocyanide. Die bei Überschufs von Zn- oder Mn-Salz gefällten enthalten entgegen Wyrouboff's Angaben kein Krystallwasser; bei 100° oder höher getrocknet, ziehen sie sehr energisch W. an und erwärmen sich mit W. Bei 150° geben sie noch nicht alles W. ab. In verd. angesäuerter Lsg. von $ZnCl_2$ wird, wie Wyrouboff schon gefunden, $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$ niedergeschlagen, falls Zn im Überschufs angewandt wurde; bei Überschufs an K_4FeCy_6 hat der Nd. die

Zus. $Zn_7K_6(FeCy_6)_5$. In $MnCl_2$-Lsg. entsteht bei Überschuſs von Mn-Salz ein Präzipitat, übereinstimmend mit WYROUBOFF's Analyse, von der Zus. $5Mn_2FeCy_6 \cdot 4K_4FeCy_6$; die Analysen der Vff. stimmen allerdings noch besser auf das Verhältnis 10 Fe : 11 Mn. Ist K_4FeCy_6 im Überschuſs, so enthält der Nd. 16 Fe auf 17 Mn. Die Zus. der Mn-Ndd. wird schon durch geringe Änderung der Fällungsbedingungen beeinfluſst. Aus Vorstehendem folgern Vff. für die gebräuchliche Titration von Zn in verd. HCl durch K_4FeCy_6 die Umsetzung:

$$2K_4FeCy_6 + 3ZnCl_2 = Zn_3K_2(FeCy_6)_2 + 6KCl.$$

Aus der abweichenden Zus. des bei Überschuſs von K_4FeCy_6 entstehenden Nd. ergiebt sich die Unmöglichkeit, Zn durch Zugabe eines Überschusses an K_4FeCy_6 u. Rücktitrieren mit $KMnO_4$ zu bestimmen. Die Titration des Mn wird durch die Löslichkeit und die leicht veränderte Zus. der Ndd. unzuverlässig.

In einer an diese Arbeit und die von STONE und INGEN (vorstehendes Referat) anschlieſsenden Diskussion bemerkt MILLER: Die besprochenen Verbb. zerlegen sich 1. für Zn bei Überschuſs an Zn-Salz:

$$Zn_3K_2(FeCy_6)_2 = ZnK_2FeCy_6 + Zn_2FeCy_6;$$

bei Überschuſs an K_4FeCy_6:

$$Zn_7K_6(FeCy_6)_5 = 3ZnK_2FeCy_6 + 2Zn_2FeCy_6;$$

2. für Mn bei Überschuſs von Mn-Salz:

$$11\,Mn : 10\,Fe = 9\,MnK_2FeCy_6 + Mn_2FeCy_6;$$

K_4FeCy_6 im Überschuſs:

$$17\,Mn : 16\,Fe = 15\,MnK_2FeCy_6 + Mn_2FeCy_6.$$

Die freie HCl in der zu fällenden Lsg. macht aus K_4FeCy_6 die S. frei, welche nun normales Ferrocyanid niederschlägt; die hierdurch aus dem Chlorid abgeschiedene S. setzt diesen Prozeſs fort. So erklärt sich der groſse Einfluſs, den eine kleine Menge freie S. auf die Zus. des Nd. ausübt. Entsprechend dieser Theorie fällt aus k. neutraler Lsg. $K_2MnFeCy_6$ und $K_2ZnFeCy_6$, während mit wachsendem Säuregehalt der Lsg. Mn_2FeCy_6, bezw. Zn_2FeCy_6 in steigender Menge haltende Doppelsalze niedergeschlagen werden.

INGEN teilt noch mit, daſs der mit überschüssigem Mn-Salz erhaltene Nd. beim Auswaschen seine Farbe von dunklem Purpur zu einer blassen Schieferfarbe abänderte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 547—58. Juli. [12/5.] Anal. Lab. Univers. Columbia.) SCHMITZ-DUMONT.

S. W. Young und **Maxwell Adams**, *Die Einwirkung von Jod auf Zinnchlorürlösungen.* Eine konz. $SnCl_2$-Lsg. wurde dargestellt durch Behandeln von Sn mit konz. HCl, bis die Gasentw. kaum merkbar wurde (nach 6 Wochen). Die Luft wurde durch eine Schicht Mineralöl abgehalten. Von dieser Lsg. wurden wechselnde Mengen von bekanntem Gehalte auf gleiche Mengen J einwirken gelassen, bis Entfärbung der Lsg. das Ende der Rk. anzeigte. Die abgeschiedenen Prodd., aus h. W. umkrystallisiert, stellten mehr oder weniger hygroskopische, orangefarbene Nadeln dar, welche, lange dem Sonnenlicht ausgesetzt, ihre Farbe vermutlich durch Oxydation etwas änderten. Bei sehr hohem Überschuſs an $SnCl_2$ resultierten tiefgelbe bis nahezu weiſse Krystalle. Die Analyse all dieser Prodd. kennzeichnete sie als *isomorphe Mischungen von* SnJ_2 *und* $SnCl_2$. Das Verhältnis der beiden Komponenten durchläuft alle Gröſsen. Zur *Bestimmung von Cl und J* wurde J durch $Fe_2(SO_4)_3$ freigemacht, im Bunsenapp. abdestilliert und titriert; der Rückstand wurde analog mit konz. $KMnO_4$-Lsg. destilliert, das entweichende Cl in KJ-Lsg. aufgefangen und als J titriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 515—25. Juli. [22/4.] Univers. Stanford.) SCHMITZ-DUMONT.

Organische Chemie.

Chavastelon, *Über eine Bestimmungsmethode für Acetylen, anwendbar für die Kohlenwasserstoffe der Formel* RC≡CH. Wie früher (S. 256) mitgeteilt wurde, wirkt Acetylen auf $AgNO_3$-Lsg. nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 \cdot AgNO_3 + 2HNO_3$$

ein. Aus der Menge der in Freiheit gesetzten HNO_3 kann man also das Gewicht u. das Volum des in Rk. getretenen Acetylens bestimmen. Ist also Volum, Temperatur und Druck des Acetylens, resp. des Gasgemenges, andererseits Volum u. Säuregehalt der Fl. am Schluſs des Vers. bekannt, so hat man alle Daten zur Berechnung. Der Gebrauch des Raoult'schen Absorptionseudiometers führt leicht zum Resultat. — Das Verf. ist auch für alle KW-stoffe der Formel RC≡CH anwendbar. Die Reaktionsgleichung für diese ist:

$$RC{\equiv}CH + 2AgNO_3 = RC{-}CAg \cdot AgNO_3 + HNO_3.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 245—46. [26/7.*].) Hesse.

Emily C. Fortey, *Hexanaphten und seine Derivate. Vorläufige Mitteilung.* Die Substanz wurde aus amerikanischem PAe. durch Fraktionierung mit Hilfe der Kolonne von Sydney Young dargestellt. Bzl. und Toluol wurden durch längere Behandlung mit einem Gemisch von konz. Salpeters. u. Schwefels. entfernt. Der nach 33 Destillationen erhaltene KW-stoff war nicht ganz frei von Paraffinen; die reinste Fraktion von Kp. 80,55—80,65° und D^0_0. 0,7722 enthielt nach der Analyse 85,23% C und 14,60% H, berechnet für C_6H_{12} 85,72% C und 14,28% H. Die innerhalb 0,4° sd. Fl. wurde durch einen Chlorstrom in Ggw. von Eisen chloriert, u. es wurde ein Gemisch aus Di-, Tri- und Tetrachlorhexanaphten erhalten. Durch die Einw. von alkoh. Kali auf die Fraktion von Kp_{30}. 135—140°, die hauptsächlich aus Trichlornaphten besteht, wurde Chlorwasserstoff eliminiert; in dem Prod. lieſs sich die Ggw. von Bzl. durch Nitrierung, Reduktion und die Farbenrk. mit Chlorkalklsg. nachweisen. Da Bzl. aus *Hexachlornaphten* gewonnen wurde, ist die Identität des Hexanaphtens mit Hexamethylen erwiesen. Auch eine kleine Menge Benzolhydrochlorid, C_6H_7Cl, wurde durch die Einw. von alkoh. Kali auf Trichlorhexanaphten erhalten; Kp. 135—140°. Beim Erhitzen von Hexanaphten mit rauchender Salpeters. wurde, wie schon Markownikoff gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 975; C. **97**. I. 1153), Adipins. erhalten. Da Markownikoff und Zelinsky durch Einw. von HJ auf Derivate des Hexanaphtens Methylpentamethylen erhalten haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 387. 1214; C. **97**. I. 637; II. 195), war es von Interesse, zu untersuchen, ob der KW-stoff selbst unter analogen Bedingungen eine isomere Umlagerung erleiden würde. Es wurde daher Hexanaphten, Kp. 80—80,1° im geschlossenen Rohr mit etwa dem fünffachen Volum Jodwasserstoffs., D. 1,96, und etwas amorphem Phosphor 6 Stunden auf 160°, 3 Stunden auf 250—270° und 4 Stunden auf 240° erhitzt. Nach dem Waschen und Trocknen sd. der KW-stoff aber fast konstant bei 80°, war also fast unverändertes Hexamethylen. Hexamethylen ist also beständiger als Methylhexamethylen, welches nach Zelinsky (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1532; C. **97**. II. 267) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Dimethylpentamethylen verwandelt wird. Die Verss. sollen mit Material aus galizischem Petroleum fortgesetzt werden. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 161—62. [17/7.*].) Bodländer.

J. P. Kuenen, *Über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen von Äthan und Stickoxydul.* Über die Resultate dieser Untersuchung ist kurz früher berichtet worden (Chem. News **71**. 266; C. **95**. II. 77). In der folgenden Tabelle bezeichnet x die Volumprozente Äthan in dem Gemisch, gemessen

bei gewöhnlichem Druck, p den kritischen Druck, v das kritische Volum, bezogen auf das Volum bei 0° und 1 Atm., und t die kritische Temperatur der Gemische:

x	p	v	t ° C.
0	71,9	0,0047	36
18	65,32	0,0052(?)	29,8
25	63,36	0,0046	28,15
43	58,42	0,0055(?)	26,05
55	56,12	0,0060	26,05
76	52,55	0,0066	27,85
100	48,8	0,0064	32,0

Es wurden für die reinen Gase die Drucke und Volume der gasförmigen und flüssigen Phase im Moment der Verflüssigung auch bei Temperaturen unter der kritischen Temperatur festgestellt. Die Resultate werden durch Kurven erläutert u. vom Standpunkte der Hypothese von VAN DER WAALS diskutiert. Es ließen sich infolge von Störungen nicht alle von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen beobachten; doch liegt auch kein Umstand vor, der gegen die Theorie spricht. (Arch. néer. [2.] **1**. 22—43.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe, *Die sogenannten Hydrate des Isopropylalkohols*. Es finden sich in der Litteratur Angaben über die Existenz der vier Hydrate: $2C_3H_8O \cdot H_2O$, $3C_3H_8O \cdot 2H_2O$, $3C_3H_8O \cdot H_2O$ und $C_3H_8O \cdot H_2O$; die vier Hydrate mit 9—23% W. sollen zwischen 78° u. 81° sieden. Dem Vf. ist die Existenz der vier Hydrate sehr zweifelhaft. Innerhalb gewisser, ziemlich weiter Grenzen destillieren W. und der A. in unbestimmten Verhältnissen gleichzeitig. Das W. geht schneller über als der A. u. findet sich daher in den Fraktionen vom niedrigsten Kp. in den gröfsten Mengen. Ebensowenig wie bei ihrem Kp. ist ein Beweis für die Existenz der Hydrate durch das Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur gegeben. Läfst man Gemische der beiden Fll. in den den Hydraten entsprechenden Mengen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so nimmt der Gehalt des Rückstandes an A. sehr zu, da auch hier das W. schneller verdunstet als der A., trotzdem sein Kp. 20° tiefer liegt als der des A. Die D. der angeblichen synthetisch dargestellten Hydrate sind nahezu eine lineare Funktion der D. ihrer Bestandteile, so dafs auch hierdurch die Natur dieser Hydrate als bloßer Gemische wahrscheinlich gemacht wird. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 150. [17/7.*].) BODLÄNDER.

Bevan Lean und **Frederic H. Lees**, *Die Wechselwirkung von Äthylendichlorid und Natriummalonsäureäthylester*. PERKIN hat gezeigt, dafs das Hauptprodukt der Einw. von Äthylendibromid auf Natriummalonsäureester 1:1-Trimethylendicarbonsäureäthylester, Kp_{760}. 208—210°, ist:

$$\begin{array}{l}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{array} + 2CHNa(COOC_2H_5)_2 = \begin{array}{l}CH_2\\|\\CH_2\end{array}\!\!>C(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Später zeigte er, dafs daneben eine kleine Menge eines Öles von hohem Kp. entsteht, des Butantetracarbonsäureäthyläthers, Kp_{40}. 240°, dessen B. nach der Rk. erfolgt:

$$2(COOC_2H_5)_2CHNa + BrCH_2 \cdot CH_2Br = (COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Wendet man Äthylenchlorid statt Äthylenbromid an, so kann, wie PERKIN gezeigt hat, die Ausbeute an Butantetracarbonsäureäthylester wesentlich vermehrt werden; nach BONE und PERKIN erfolgt die Rk. nach der Gleichung:

$$(COOC_2H_5)_2CH_2 + \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>C(COOC_2H_5)_2 =$$

$$(COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2.$$

Die Vff. zeigen, dafs gleichzeitig kleine Mengen *Butantricarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{40}. 200—205°, und *Adipinsäureäthyläther*, Kp_{760}. 245° entstehen. Die B. dieser beiden Verbb. führen die Vff. auf die Einw. von Natriumäthylat (oder vielleicht von Natriumhydroxyd, da die Ggw. von W. nie vollständig ausgeschlossen werden kann), auf den Butantetracarbonsäureäthyläther zurück. Eine ähnliche Rk. tritt wahrscheinlich in mehr oder minder hohem Grade häufig auf, wenn Verbb., die zwei Carboxäthylgruppen an einem C-Atom enthalten, in Ggw. von Natriumäthylat mit Haloidverbb. behandelt werden. Es wurden folgende Derivv. des Butantricarbonsäureäthyläthers dargestellt; *α-Äthylbutantricarbonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, farbloses Öl, Kp_{32}. 200—202°. Nach MONTEMARTINI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 259—90; C. **96**. II. 888) ist Kp_{35}. dieser Verb. 205—208°. *α-Äthylbutantricarbonsäure*, $(COOH)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, bildet weifse Krystalle, F. 155—158°; MONTEMARTINI beschreibt diese Verb. als ein Öl. *α-Äthyladipinsäure*, $COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, weifse Krystalle, F. 48—50° (nach MONTEMARTINI 46—49°). (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 160—61. [17/7.*].) BODLÄNDER.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der Korksäure.* In der früheren Arbeit (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 145; C. **94**. I. 406) ist dargelegt worden, dafs die normalen und nicht normalen, zweibasischen SS. der Oxalsäurereihe bei der Verb. mit Basen um so beträchtlichere Wärmemengen entwickeln, je näher die COOH-Gruppen zu einander stehen. Zur Fortsetzung dieser Unters. hat Vf. die *Korksäure*, $C_8H_{14}O_4$, untersucht, weifse, glänzende Blättchen, F. 139,5°, 1 l W. löst bei 17° 1,8 g, Lösungswärme —5,45 Cal. pro Molekül in 110 l. — Das neutrale, korksaure Kalium hat folgende Bildungsgleichung:

$$C_8H_{14}O_4 \text{ (fest)} + 2KOH \text{ (fest)} = C_8H_{12}O_4K_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)} \cdots +44{,}76 \text{ Cal.}$$

Die Neutralisationswärme der S. durch KOH ist +23,35 Cal. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei, es löst sich dann in W. (250 g in 8 l) mit einer Entw. von +0,92 Cal. — Für die Bildungswärme des sauren K-Salzes ergiebt sich die Gleichung:

$$C_8H_{14}O_4 \text{ (fest)} + KOH \text{ (fest)} = C_8H_{13}O_4K \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \cdots\cdots +25{,}67 \text{ Cal.}$$

Die für das saure und neutrale, korksaure Kalium ermittelten Bildungswärmen stehen den für das saure, glutarsaure Kalium (+26,70 Cal.) und für das neutrale, glutarsaure Kalium (+44,23 Cal.) ermittelten Bildungswärmen sehr nahe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 745—46. 5/8.) HESSE.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der Sebacinsäure.* Zur weiteren Ausführung der vorst. Arbeit hat Vf. in gleicher Weise die *Sebacinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Blättchen, F. 129°, 1 l W. löst 0,55 g bei 16°, untersucht. Das saure K- u. Na-Salz ist swl. in W., u. konnten beide thermisch nicht untersucht werden. Für das wasserfreie, neutrale, sebacinsaure Kalium ergiebt sich die Bildungsgleichung:

$$C_{10}H_{18}O_4 \text{ (fest)} + 2KOH \text{ (fest)} = C_{10}H_{16}O_4K_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)} \cdots +43{,}99 \text{ Cal.}$$

Diese Bildungswärme ist für eine S. von so hohem Molekulargewicht sehr hoch, sie nähert sich den für Korks. u. Glutars. ermittelten Bildungswärmen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 746—47. 5/8.) Hesse.

G. **Massol**, *Allgemeine Betrachtungen über die normalen, zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe.* Die Bildungswärmen der wasserfreien, neutralen Kaliumsalze für die SS. der Oxalsäurereihe sind folgende:

Oxalsäure	+58,97 Cal.	Korksäure	+44,76 Cal.
Malonsäure	+48,57 „	Sebacinsäure	+43,99 „
Bernsteinsäure	+46,40 „	2 Mol. Essigsäure	+43,72 „
Glutarsäure	+44,23 „		

Die Prüfung dieser Resultate ergiebt folgende Schlüsse: 1. Die Wärmemengen, durch welche die chemische Affinität gemessen wird, werden kleiner im Maſse, wie das Molekulargewicht wächst, und sich die beiden COOH-Gruppen von einander entfernen. — 2. Die Bildungswärme strebt nach einer unteren Grenze hin, u. wenn die beiden Carboxyle einander nicht mehr beeinflussen, so muſs die Bildungswärme gleich derjenigen von 2 Mol. einer einbasischen S. sein. Früher (Ann. Chim. Phys. [7.] **1**. 145; C. **94**. I. 406) wurde dargelegt, daſs für normale, einbasische SS. dieser Wert konstant ca. 22 Cal. beträgt. — 3. Die gegenseitige Einw. der beiden Carboxyle wird bei Einführung von einer oder zwei dazwischen liegender CH_2-Gruppen schnell kleiner. Sie ist sehr gering von der S. mit C_6 an u. wird fast Null für das Glied der Reihe mit C_{10}. — 4. Der gegenseitige Einfluſs der beiden COOH-Gruppen bewirkt die Möglichkeit der B. innerer Anhydride. Die Anhydride der beiden ersten SS., Oxals. und Malons., sind zers.; aber das Anhydrid der Bernsteins. bildet sich leicht, das der Glutars. schwerer. Die höheren Glieder der Reihe bilden keine Anhydride, woraus hervorgeht, daſs bei diesen die COOH-Gruppen keine Einw. aufeinander haben.

5. Die normalen *Säuren der Milchsäurereihe* zeigen analoge Erscheinungen. Der gegenseitige Einfluſs der OH- und COOH-Gruppe führt zur B. von Laktonen. Aber diese entstehen nur bis zur Stellung 1,5, darüber hinaus scheint die Entfernung groſs genug zu sein, daſs keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen mehr stattfindet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 747—48. 5/8.) Hesse.

Ph. **Barbier** und G. **Léser**, *Über das Acetylmethylheptenon; Methyl-2-nonen-2-dion-6.8.* — Darstellung: Ein Gemisch von 500 g Essigäther und 250 g natürlichem Methylheptenon wird auf einmal mit 46 g in dünne Streifen zerschnittenes Na versetzt, Mischung nach dem Aufhören der ersten Rk. auf dem Wasserbad bis zur Auflösung des Na erhitzt, noch warm mit 200 g 50%ig. Essigs. u. 200 g H_2O versetzt und die obere Schicht im Vakuum fraktioniert, indem die Fraktion Kp_{18}. 100—130° aufgefangen wird. Das rohe Acetylmethylheptenon wird in die Cu-Verb. übergeführt, indem 250 g desselben mit 1 kg 33%ig. Na-Acetat u. 1 kg 33%ig. Kupfersulfat auf dem Wasserbad erhitzt wird. Die aus 95%ig. A. umkrystallisierte Cu-Verb. ist ein hellblaues Pulver, F. 132—133°, giebt beim Zers. mit verd. H_2SO_4 reines *Acetylmethylheptenon*, $(CH_3)_2=C=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, farblose, stark aromatisch riechende Fl., D°. 0,954, Kp_{18}. 114—115°, Kp. 233—234°. Ausbeute aus 500 g Methylheptenon 310—315 g. — Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht neben *Acetylmethylheptenonoxazol*, $(CH_3)_2\cdot C=CH-CH_2-CH_2\cdot\underset{N\text{———}}{C}-CH=\underset{O}{C}\cdot CH_3$, Kp_{14}. 118 bis 119°, das *Acetylmethylheptenondioxim*, $C_{10}H_{18}N_2O_2$, weiſse Krystalle (aus Benzol), F. 109—110°. — *Acetylmethylheptenonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{20}N_2$, Kp_8. 182°.

Einwirkung von Monochloressigester auf Natriumacetylmethylheptenon. Bei der Einw. von Monochloressigester auf das Na-Salz des Acetylmethylheptenons entstehen

drei saure Ester, Kp. 180—185°, Kp. 200—210° und Kp_{15}. 150—160°. Die Rk. kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH{-}CH_2 \cdot CH_2{-}CO \cdot CH \cdot Na \cdot CO \cdot CH_3 + CH_2ClCO_2C_2H_5 = NaCl + (CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)COCH_3.$$

Der so entstehende Diketonsäureester zersetzt sich bei Ggw. von A. nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)COCH_3 + C_2H_5OH + \underset{\text{I.}}{(CH_3)_2 \cdot C{=}CH{-}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5} + \underset{\text{II.}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5}$$

und andererseits mit W. nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH{-}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)COCH_3 + H_2O = \underset{\text{III.}}{(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} + CH_3CO_2H.$$

Der Ester I. ist der *Methyl-2-hexen-2-säureester*, $C_9H_{16}O_2$, farblose, angenehm riechende Fl., D°. 0,928, Kp. 182—184°, welcher beim Verseifen die *Methyl-2-hexen-2-säure*, $(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2CO_2H$, farblose, önanthartig riechende Fl., Kp. 216 bis 218°, liefert. — Der Ester II. ist Lävulinsäureester, der Ester von der Formel III. hat einen ausgeprägten, an Tresterbranntwein erinnernden Geruch, D°. 0,988, Kp_{14}. 152—154°, giebt beim Verseifen die *Methyl-2-nonen-2-on-6-säure*, $(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2CO_2H$, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 57°. — *Methyl-2-nonen-2-on-6-säureäthylesterphenylhydrazon*, F. 93°, Kp_{15}. 235—240°. — Bei Einw. von Jodäthyl auf Natriumacetylmethylheptenon entsteht *Äthylacetylmethylheptenon*, Kp_{15}. 133—135°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 748—51. 5/8.) HESSE.

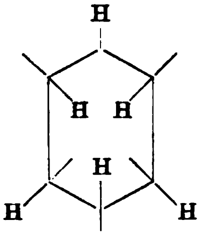
C. F. Cross, E. J. Bevan und **Claud. Smith**, *Die Kohlehydrate des Getreidestrohes.* Es wurden die Prodd. der Hydrolyse des Strohes der Getreidesorten und der daraus isolierten Cellulose, einschließlich der nahe verwandten Espartocellulose durch SS. weiter untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die früher mitgeteilten (J. Chem. Soc. London **69**. 804—18; C. **96**. II. 918), daß die Furfurol bildenden Bestandteile — die Furfuroide — vorzugsweise angegriffen und größtenteils (90%) gelöst werden. Aus den besonders hohen Zahlen für die Kupferreduktion ergiebt sich, daß sie in der Lsg. in völlig hydrolysierter Form existieren müssen (Monosen). Die Lsgg. gären nach der Neutralisation mit Hefe unter Entw. von CO_2 u. A. Gleichzeitig erleiden die übrigen Eigenschaften der Lsg., D., optisches Verhalten, Kupferreduktion und Furfurolbildung eine der Vergärung proportionale Änderung. Etwa 30% von den gesamten gelösten Stoffen werden vergoren. Ähnliche Schlüsse lassen sich aus den neueren Unterss. von TOLLENS (J. Landw. **45**. 106—7; C. **97**. I. 613) ziehen, in denen das Schicksal der Furfuroide des Malzes bei der Biergärung diskutiert wird. Die experimentellen Zahlen ergeben, daß ein großer Teil der Furfuroide in dem Prozeß verschwindet.

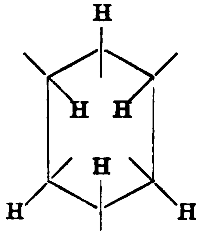
Da die Pentosen der alkohol. Gärung nach TOLLENS vollständig widerstehen, müssen die durch Gärung angegriffenen Furfuroide von den Pentosen konstitutionell verschieden sein. Gelegentlich von Beobachtungen über die alkohol. Gärung von Gemischen bekannter Hexosen und Pentosen fanden die Vff., daß die letzteren in Ggw. von vergärenden Hexosen unangegriffen bleiben. Unter gewissen Bedingungen verschwinden aber die Pentosen durch die Einw. der Hefezellen aus der Lsg. Es scheint, daß Hunger der Zellen, d. h. Abwesenheit von Hexosen, die notwendige Bedingung für den Pentosenverbrauch ist. Das Verschwinden der Pentosen wird

durch die Erniedrigung der Furfurolzahlen angezeigt. Die Erscheinung beruht, wie aus den Verss. von BOKORNY (DINGL. Pol. J. **303**. 115; C. **97**. I. 553) hervorgeht, auf einfacher Assimilation der Pentosen durch den Hefeorganismus. Dabei erleidet die Pentose eine Umlagerung, da durch Aufnahme der Pentosen die kleine Furfurolzahl der Hefezellen nicht verändert wird. — Es wird im Anschluſs hieran von den Vffn. die Frage nach der Konstitution der Furfuroide, welche bei der Vergärung keinen A. liefern, diskutiert. Die Hypothese der Existenz von Methylenäthern der Pentosen oder Pentoseformalen giebt zur Zeit die beste Erklärung für den Unterschied dieser Körper von den Pentosen. Es wird auf die Geschichte des Piperonals, $C_6H_3(COH)<{O \atop O}>CH_2$, hingewiesen, um die auſsergewöhnliche Schwierigkeit zu erklären, die ein endgiltiger Beweis für die analoge Konsitutionsformel $C_5H_8O_3<{O \atop O}>CH_2$ verursacht. Die Unbeständigkeit der Pentosen im Vergleich mit den aromatischen Radikalen verhindert die Anwendungen von Rkk. der Lsg. (FITTIG) oder Synthese (WEGSCHEIDER), die die Konstitution des Piperonals aufgeklärt haben. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 150—52. [17/7.*].) BODLÄNDER.

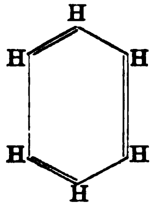
F. D. Chattaway u. H. P. Stevens, *Die Reduktion der Perthiocyanwasserstoffsäure.* (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 149—50. [17/7.*]. — C. **97**. II. 478.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie, *Über eine Raumformel für Benzol.* Sechs Tetraeder, die den sechs Kohlenstoffatomen des *Benzols* entsprechen, sind symmetrisch im Raum verteilt, so daſs sie den sechs Oktaederecken entsprechen. Sie sind mit einander symmetrisch durch einfache Bindungen verknüpft. Werden die sechs Wasserstoffatome des Bzls. symmetrisch an diesen Tetraedern verteilt, so befinden sich drei auf einer, drei auf der anderen Seite des Körpers. Bewegung erfolgt in diesem System so, daſs entweder jedes Tetraeder sich um seinen eigenen Mittelpunkt dreht, oder daſs sich jedes um den Schwerpunkt der ganzen M. bewegt. Im ersteren Falle, bei gleichzeitiger Bewegung jedes Tetraeders um seinen eigenen Mittelpunkt sind zwei Gruppen von Wasserstoffatomen zu unterscheiden. Die Wasserstoffatome 1, 3 und 5 nehmen unter sich gleiche Stellungen ein und befinden sich innerhalb des Oktaeders, wenn die Wasserstoffatome 2, 4 u. 6 sich auſserhalb befinden. Die nebenstehende Figur giebt eine Projektion dieser Stellung. Bei einer Bewegung um den gemeinsamen Mittelpunkt ändern sich die relativen Stellungen der Tetraeder, indem die sechs ungesättigten Anziehungspunkte der Tetraeder ins Spiel treten. Die Projektion der nach einander auftretenden Phasen wird durch folgende Formeln gegeben:

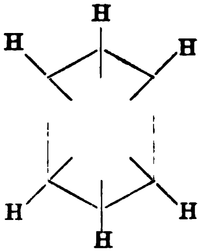




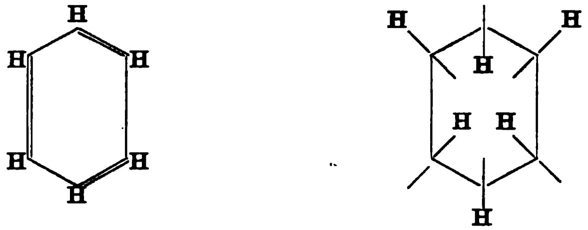
Erste Phase



KEKULÉ's Formel



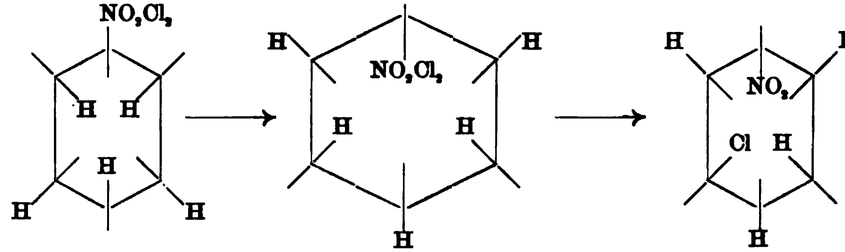
Zentrische Formel



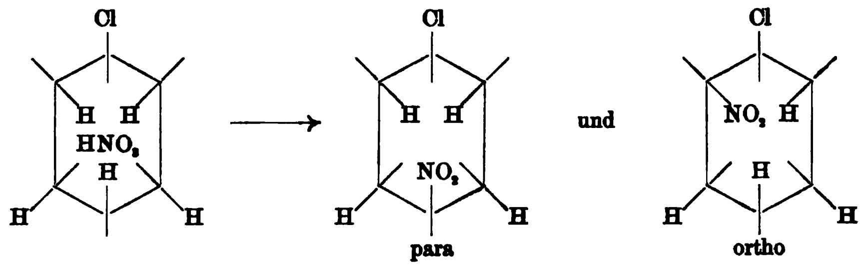
Kekulé's Formel   Letzte Phase

Die Raumformel steht demnach im Einklange mit der Kekulé'schen und der zentrischen Formel u. zeigt, daſs dieselben in einander übergehen. Sie zeigt ferner, daſs die Doppelbindungen in der Kekulé'schen Formel zwischen den C-Atomen ihren Platz wechseln und dadurch die Existenz von zwei o-Chlorbenzolen unmöglich machen. Von beiden Formeln unterscheidet sich die Raumformel dadurch, daſs nach ihr zwei Klassen von Wasserstoffatomen im Benzol angenommen werden, von denen die eine sich innerhalb des Moleküls befindet, wenn die andere auſserhalb ist. Ist die eine Klasse innerhalb des Moleküls einer aromatischen Verb., so giebt weitere Substitution o- und p-Derivate. Dagegen entstehen nur p-Derivate, wenn die andere Klasse sich innerhalb des Moleküls befindet.

Bei der Einw. von Chlor auf Nitrobenzol ist m-Chlornitrobenzol das Hauptprod. Die Nitrogruppe ist in gewissem Sinne ungesättigt u. besitzt eine „Residualaffinität", die genügend ist, um das eintretende Chlormolekül an diejenigen Wasserstoffatome zu treiben, die gleichzeitig mit der Nitrogruppe in das Zentrum des Mol. gelangen:



Wenn andererseits Salpetersäure auf Chlorbenzol reagiert, kann keine ähnliche Additionsverb. entstehen, und die Anziehung der drei Wasserstoffatome der anderen Klasse bestimmt den Eintritt der Rk. nach dem folgenden Schema:



In der Diskussion bemängelt Tilden die ungenügende Schärfe der Unterscheidung zwischen gesättigten und ungesättigten Substituenten. Sworn weist auf die Ähnlichkeit der Formel mit der von V. Meyer und von Sworn gegebenen hin.

KIPPING ist der Ansicht, daſs, wenn zwei Klassen von Wasserstoffatomen im Bzl. vorhanden wären, zwei isomere Monosubstitutionsprodd. existieren müſsten. Aus der Leichtigkeit, mit der Ringe aus Seitengruppen entstehen, folgt, daſs die m-Stellung der o-Stellung entspricht. Nach **Friswell** entsteht bei der gewöhnlichen Nitrierung von Toluol auch unter dem mannigfachsten Wechsel der Bedingungen immer ein Gemisch von nahezu 2 Teilen o-Nitrotoluol mit einem Teil p-Nitrotoluol. Die von COLLIE vorgeschlagene Raumformel giebt eine Erklärung für dieses Verhalten, da zwei o-Wasserstoffatome während der Drehung innerhalb des Ringes vorhanden sind, aber nur ein p-Wasserstoffatom. COLLIE legt besonderen Wert darauf, daſs nach seiner Formel zwei Klassen von Wasserstoffatomen im Bzl. vorhanden sind, von denen eine sich innerhalb des Moleküls befindet, wenn die andere auſserhalb ist. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 143—45. [17/7.*].) BODLÄNDER.

R. J. Friswell, *Der Schmelzpunkt, Siedepunkt und das spezifische Gewicht des Nitrobenzols.* F. des *Nitrobenzols* ist +5°, Kp. (korr.) 209,0°, $D^{1,5}_{4}$. 1,3440 (fest), $D^{3,8}_{4}$. 1,2220 (flüssig), $D^{15,0}_{4}$. 1,2160, $D^{28,0}_{4}$. 1,1931. Die Farbe des Nitrobenzoldampfes ist der des Chlors sehr ähnlich und schon in einer Schicht von zwei Zoll deutlich erkennbar, in einer Schicht von 6—8 Zoll sehr stark. Absorptionsbanden zeigt der Dampf im sichtbaren Teil des Spekrums nicht. Das Violett und das Blau werden durch den Dampf ähnlich wie durch die Fl., aber schwächer absorbiert. Bemerkenswert ist der groſse Unterschied zwischen D. des festen u. des flüssigen Nitrobenzols. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 147—48. [17/7.*].) BODLÄNDER.

R. J. Friswell, *Die Einwirkung von Licht auf eine Lösung von Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure.* *Nitrobenzol* ist in konz. Schwefels. von D. 1,84 und höher ll., fällt aber bei geringer Verdünnung aus und ist bei D. 1,7 fast unl. Die Lsg. in reiner S. kann im Dunkeln Jahre lang aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern. Im diffusen Licht wird die Lsg. langsam dunkel; im Sonnenlicht wird sie in wenigen Minuten tief schwarz und undurchsichtig, so daſs die fernere Einw. aufhört. Den gleichen Einfluſs hat Magnesiumlicht. Läſst man das Licht auf die in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Fl. einwirken, so tritt ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Wenn das Nitrobenzol aus der Lsg. wiedergewonnen und von neuem destilliert und in konz. Schwefels. gel. wird, so verhält es sich gegen Licht ganz so wie frisches Nitrobenzol. Es gelang nicht, dadurch eine gröſsere Menge der dunklen Substanz zu gewinnen, daſs die Fl. in dünner Schicht auf Glas dem Lichte exponiert wurde. Aus mehreren 100 g der dunklen Lsg. gelang es nicht, eine Verb. mit Sicherheit zu isolieren, auf die die Färbung zurückzuführen ist, wiewohl ein braunes Calciumsalz und ein gel. Ammonsalz zu entstehen scheinen. Die Geschwindigkeit der Färbung der Lsg. ist ein Maſs der aktinischen Kraft des Lichtes. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 148—49. [17/7.*].) BODLÄNDER.

Francesco Zanardi, *Silbersulfophenat*, (1)$AgSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$(4). Das Silbersulfophenat wird am besten durch Einw. von Phenolsulfos. auf Silbercarbonat dargestellt. Um freie Phenolsulfos. zu erhalten, zers. man am vorteilhaftesten Bariumsulfophenat mit der genau berechneten Menge von H_2SO_4. Die so bereitete *p-Phenolsulfosäure* stellt eine dicke, sirupöse Fl. dar, welche in wss. Lsg. auf Silbercarbonat reagiert u. so *Silbersulfophenat* bildet, welches durch Eindunsten bei 20—25° krystallisiert erhalten werden kann. Das Silbersulfophenat bildet weiſse, feine, prismatische Nadeln ohne Geruch, l. sich in 3 Tln. W., in 80 Tln. A., ist unl. in Ä., Chlf., CS_2. Das Silbersalz ist lichtempfindlich, zers. sich bei 120° und soll als Desinfiziens in die Therapie eingeführt werden. (Boll. Chim. Farm. **36**. 449—52. 1/8. Bologna. Univ.-Lab. f. pharm. Chem.) FROMM.

A. Haller und **A. Guyot**, *Über das Phtalgrün, Darstellung und Konstitution.*

Da Vff. bei der Darst. von Phtalgrün nach Otto Fischer (Liebig's Ann. **206.** 112) durch Einw. von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin in Ggw. von Chlorzink nur Spuren desselben erhielten, so nehmen sie an, daſs die B. dieses Farbstoffes von der Ggw. eines anderen Prod. herrührt. Sie haben daher eingehend die Einw. von Phtalyldichlorid des Handels auf Bzl. studiert und gefunden, daſs auſser Diphenylphtalid in geringer Menge eine neue Verb. $C_{20}H_{18}O$ entsteht, welche sich als das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **121.** 102; C. **95.** II. 363) beschriebene *Diphenylanthron* erwies. Die B. dieser Verb. kommt von der Ggw. geringer Mengen des Tetrachlorids her:

$$C_6H_4{<}^{CCl_2}_{COCl} + 3\,C_6H_6 = C_6H_4{<}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}{>}C_6H_4 + 4\,HCl.$$

Es ergiebt sich daraus die Schluſsfolgerung, daſs das Phtalgrün einen ähnlichen Ursprung habe. Dasselbe entsteht in der That in reichlicher Ausbeute bei Einw. von Phtalyltetrachlorid, F. 84°, in CS_2-Lsg. auf eine Lsg. von Dimethylanilin und $AlCl_3$ in CS_2. Das hierbei gewonnene Chlorhydrat (60—95% des Gewichtes des angewandten Tetrachlorids) hat die Formel $C_{32}H_{34}N_3OCl + H_2O$ und krystallisiert in feinen Nadeln. Das Nitrat, $C_{32}H_{34}N_3ONO_3$, krystallisiert in goldgelben Blättchen, nicht hygroskopisch wie das Chlorhydrat. Alle Salze sind wl. in k. W., leichter l. in h. W. und A. Die wss. Lsgg. zeigen eine malachitgrüne, etwas bläuliche Farbe, welche bei Zusatz von Mineralss. in orangegelb umschlägt. Dieser Wechsel der Farbe kommt von der B. mehrsäuriger Salze her, welche gut krystallisieren, aber durch W. zers. werden. — Chloroplatinat, $(C_{32}H_{34}N_3OCl + 3\,HCl)_2 \cdot 3\,PtCl_4$, rote Blättchen. — *Leukobase des Phtalgrüns*, $C_{32}H_{35}N_3O$, entsteht bei der Behandlung der wss. Lsg. des Farbstoffes mit Zinkstaub u. HCl, glänzende Prismen, F. 235—236°, zeigt alle Eigenschaften des Phtalgrüns von O. Fischer. — In einer weiteren Arbeit werden Vff. die Identität des Phtalgrüns mit dem von ihnen erhaltenen Farbstoff beweisen. Dasselbe hat aber eine ganz andere Konstitution, als ihm bisher zugeschrieben wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125.** 221—23. [26/7.*].) Hesse.

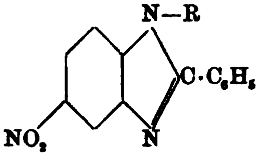
George Young, *Notiz über die Bildung von Diacetanilid.* Man kann *Diacetanilid* leicht in einer Ausbeute von über 75% erhalten, wenn man Acetanilid mit dem 2—3-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde kocht. Zur Reinigung kühlt man das Reaktionsprod. und schüttelt es mit Bzl. und Natriumcarbonatlsg. Die Lsg. in Bzl. wird über Chlorcalcium getrocknet, das Bzl. wird so weit als möglich auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand wird mit PAe. behandelt und die Lsg. wird vom unveränderten Acetanilid abfiltriert. Nach Verdampfung des PAe. und Abkühlung des Rückstandes erstarrt dieser zu einer krystallinischen Masse, die durch Extraktion mit k. PAe. und Verdunstung des Lösungsmittels leicht gereinigt werden kann; F. 38°. Wiewohl ein Teil des Diacetanilids wahrscheinlich durch die Behandlung mit Sodalsg. hydrolysiert wird, kann man doch eine dem angewandten Acetanilid gleiche Gewichtsmenge Diacetanilid leicht nach diesem Verf. erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 182. 156—57. [17/7.*].) Bodländer.

Fernand Muttelet, *Über eine neue Gruppe von Amidinen.* Bei der Reduktion der früher beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I., bei welcher R ein fettes oder aromatisches Radikal bedeutet, mit Sn und HCl entstehen Prodd. der allgemeinen Formel II.

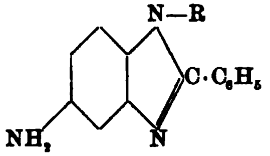
I. R = C_6H_5. Das erhaltene Reduktionsprod. krystallisiert in glänzenden Nadeln oder Schuppen, F. 191°, giebt beim Kuppeln mit Sulfonaphtolen Farbstoffe. — II. R = p-Tolyl, $C_6H_4CH_3$. Die entstehende *Verbindung* $C_{20}H_{17}N_3$ krystallisiert in glänzenden Schuppen, F. 193°. — III. R = o-Tolyl, $C_6H_4CH_3$. Die erhaltene *Verb.* $C_{20}H_{17}N_3$

krystallisiert aus A. in langen, dünnen Nadeln, F. 145—146°. — IV. R = β-Naphtyl, $C_{10}H_7$. Durch Fällung des bei der Reduktion gewonnenen Chlorhydrats mit NH_3 wird ein in w. verdünntem A. ll. Prod. erhalten, welches beim Abkühlen sich aus der Lsg. in feinen Nadeln ausscheidet. Beim Erhitzen schm. die Verb. bei 165 bis 166°, erstarrt darauf wieder und schm. von neuem bei 195°. — Bei Einw. von Bzl. auf das Prod., F. 165—166°, wird eine krystall. Verb. $C_{23}H_{17}N_3$, F. 195°, erhalten.

I.



II.



Neben diesen Verbb. wurden in zwei Fällen Substanzen isoliert, welche nach der Analyse als Hydrate der vorhergehenden Basen betrachtet werden müssen: I. R = C_6H_5. Fällt man das bei der Reduktion entstehende Chlorhydrat in konz. Lsg. in der Wärme, so erhält man eine in feinen Nadeln, F. 172—173° krystallisierende Verb., welche die Formel $NH_2\cdot C_6H_3<{}^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot C_6H_5 + H_2O$ hat. — II. R = β-Naphtyl. Das Hydrat hat die Formel $C_{23}H_{17}N_3 + {}^1/_2 H_2O$ und den F. 166°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 243—45. [26/7.*] Paris. Technol. Lab. der École Municipale de Physique et de Chimie.) Hesse.

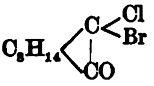
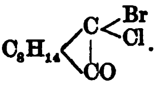
J. T. Hewitt, T. S. Moore und **A. E. Pitt**, *Derivate von Phenetolazophenolen.* Hewitt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 799; C. **95**. I. 1115) berichtet, daſs gewisse Substitutionsprodd. von Benzolazophenol Additionsprodd. mit $^1/_2$ Mol. W. geben, die sich durch die Farbe und andere physikalische Eigenschaften sehr scharf von den wasserfreien Prodd. unterscheiden. Es wurde geprüft, ob auch o- u. p-Phenetolazophenol solche Additionsverbb. geben. *o-Phenetolazophenol*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4OH$, wurde nach der Methode von Jacobson u. Meyer dargestellt, F. 128°. Durch Zers. des bei 124—129° schm. salzsauren Salzes durch W. wurde das wasserfreie Azophenol regeneriert. Es findet also hier keine Addition von W. statt. Zur Charakterisierung der Verb. wurden dargestellt: *o-Phenetolazophenylbenzoat*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COC_6H_5$, hellscharlachfarbene Nadeln, F. 98°, u. *o-Phenetolazophenylbenzolsulfonat*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2C_6H_5$, feurigrote Nadeln, F. 83°. *p-Phenetolazophenol* wurde nach der von Jacobson u. Meyer angewandten Methode dargestellt, F. 125°. Das salzsaure Salz schm. bei 131—154°. Bei seiner Zers. mit W. entsteht ein hellgelbes, bei etwa 100° schm. Pulver. Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man Phenetolazophenol in Eg. l., rauchende Salzs. zugieſst u. die Lsg. in W. gieſst. Nach sorgfältigem Trocknen an der Luft schmilzt die Substanz bei 104—109°. Sie enthält ein Molekül W., hat also die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2\cdot H_2O$. Es wurden folgende Derivate des p-Phenetolazophenols dargestellt: *p-Phenetolazophenylacetat*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COCH_3$, gelbe Blättchen, F. 118°. *p-Phenetolazophenylbenzoat*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COC_6H_5$, kleine, rotbraune Krystalle, F. 126°. *p-Phenetolazophenylbenzolsulfonat*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2C_6H_5$, groſse, hellgelbe Tafeln, F. 104°. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 157—58. [17/7.*].) Bodländer.

W. S. Gilles u. **F. F. Renwick**, *δ-Ketopinsäure und Camphoylsäure.* Gemeinsam mit Armstrong (J. Chem. Soc. London **69**. 1397; C. **96**. II. 974) haben die

Vff. die Ketopins. durch Oxydation von Chlorcamphydren erhalten. Auch wenn man sehr stark drehendes Chlorcamphydren anwendet, ist die Ketopins. immer inaktiv. Es gelang aber, durch Krystallisation des Strychninsalzes der S. eine *rechtsdrehende Ketopinsäure* darzustellen. Diese aktive S. hat denselben F. wie die inaktive S. Die durch Oxydation der Ketopins. mit Kaliumpermanganat dargestellte dreibasische S. ist nach neueren Unterss. thatsächlich mit der *Camphoylsäure* von MARSH u. GARDNER identisch. Es wurden aus ihr Cis- u. Transcamphopyrs. und Camphopyrsäureanhydrid dargestellt. Man erhält Camphoyls. in einer Ausbeute von 80 % vom Gewicht der Ketopins., wenn man Ketopins. mit einer 50%igen Lsg. von Salpetersäure kocht und von Zeit zu Zeit, während die Rk. von Statten geht, konz. Salpetersäure, D. 1,42, zusetzt. Es soll noch untersucht werden, ob Pinophans. u. Camphoyls. auch in optisch aktiven Modifikationen existieren, und welches das Verhalten der aktiven Ketopins. bei der Oxydation ist. SS., die wahrscheinlich Cis- und Transformen der Pinophans. sind, wurden bereits dargestellt. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97.** Nr. 182. 158—59. [17/7.*].) BODLÄNDER.

T. M. Lowry, *Notiz über stereoisomere Derivate des Camphers und über Nitrocampher.* Nach einer Angabe von ARMSTRONG entstehen andere Prodd., wenn man Bromcampher chloriert, als wenn man Chlorcampher bromiert. Diese Prodd. wurden vom Vf. untersucht. Der bromierte Campher schmilzt nach CAZENEUVE bei 51,5°. Erwärmt man ein Gemisch von Chlorcampher mit Brom und krystallisiert das Prod. aus Weingeist, so erhält man gut ausgebildete Krystalle vom F. 53—55°, welche die Zus. eines *Bromchlorcamphers* besitzen. Wenn man aber wiederholt aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, so kann man das Prod. in zwei Fraktionen zerlegen, die gleiche Zus., aber sehr verschiedene Drehung besitzen. Das weniger l. Prod. hat nach 20-maliger Umkrystallisation F. 61° u. $[\alpha]_D$ 16°. Die löslichere Fraktion wurde aus der Mutterlauge durch Dampfdestillation u. Krystallisation aus verd. Weingeist erhalten; sie schm. bei 55° und hat $[\alpha]_D$ 63,9°.

Bei der direkten Chlorierung von Bromcampher entsteht ein Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es gelang aber leicht, einen krystallisierten chlorierten Bromcampher durch Erhitzung von Bromcampher mit Sulfurylchlorid auf 130° zu erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation aus Weingeist hatte das Prod. F. 56° u. $[\alpha]_D$ 25,7°. Auch in diesem Falle gelang es, durch wiederholtes Umkrystallisieren das Prod. zu zerlegen. Die weniger l. Modifikation hat F. 61,5° und $[\alpha]_D$ 10,3°. Die leichter l. Modifikation hat $[\alpha]_D$ 28,3°. Die beiden Prodd. sind isomorphe Mischungen aus Bestandteilen, die sich in der Löslichkeit wenig, im Drehungsvermögen sehr stark unterscheiden. Die krystallographischen Konstanten beider Modifikationen sind nahezu identisch. Da beide Modifikationen bei der Reduktion gewöhnlichen Chlorcampher geben, ist das anscheinend einfache Prod. ein Gemisch der beiden stereoisomeren *α-α-Chlorbromcampher:*

 und 

Diese Beobachtungen liefern den bisher fehlenden Beweis dafür, daſs in den gewöhnlichen, zwei Atome Halogen enthaltenden Derivaten des Camphers die beiden Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Weder der gewöhnliche Dibromcampher, noch der Nitrobromcampher lieſsen sich durch Umkrystallisieren in isomorphe Bestandteile zerlegen. Wird Nitrobromcampher durch eine alkoh. Kalilsg. reduziert, so entsteht ein *Nitrocampher*, dessen Eigenschaften denen identisch sind, die CAZENEUVE dem aus Nitrochlorcampher erhaltenen Prod. zuschreibt. Die von R. SCHIFF erhaltene Substanz muſs unrein gewesen sein.

Durch die Einw. von Brom auf den in Eg. gel. Nitrocampher wird Bromnitrocampher wiedererhalten, nicht aber die Substanz $C_{30}H_{43}Br_2N_3O_{11}$, welche nach SCHIFF bei Behandlung des Kaliumsalzes von Nitrocampher mit Brom entsteht.

Nitrocampher scheint Birotation zu besitzen, da das Drehungsvermögen seiner Lsgg. bei längerer Aufbewahrung beträchtlich abnimmt. So giebt eine 10%ige Lsg. in Bzl. den Anfangswert $[\alpha]_D$ —112,4°, nach 3 Stdn. —102,7° u. nach 22 Stdn. den von da an konstant bleibenden Wert —86,5°. — Dampft man eine Lsg. von Nitrocampher in Bzl. auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand noch etwa eine Stunde, so entsteht ein Prod., welches weniger l. ist, als der ursprüngliche Nitrocampher, u. F. 190° statt 103° besitzt. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn man geschmolzenen Nitrocampher etwas über seinen F. erhitzt. In Bzl. zeigt dieser Körper $[\alpha]_D$ +187° und in Chlf. +167°. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 159—60. [17/7.*].) BODLÄNDER.

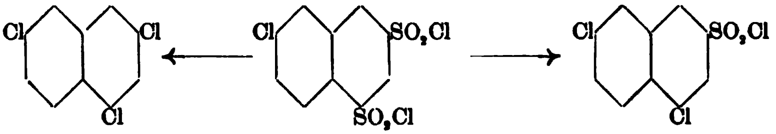
William H. Krug und **J. E. Blomén**, *Darstellung von Nitronaphtalinen für den Handel.* In erster Linie die Verwendung der Nitronaphtaline für Sprengstoffe berücksichtigend, stellten Vff. eingehende Verss. an zur Ermittelung der Bedingungen, welche das am besten nitrierte Prod. ergeben. Nitrierung der Naphtalinsulfoss. erwies sich als ungeeignet, da mit steigendem Grad der Sulfonierung die Nitrierung zurückging. Für Handelszwecke wurde das beste Prod. gewonnen durch Anwendung von 3 Tln. HNO_3 36° Bé. auf 1 Tl. Naphtalin. Je nach dem gewünschten Grade der Nitrierung wird die HNO_3 mit H_2SO_4 im Verhältnis 4 : 1 (für niederen) bis 3 : 2 (für höheren Grad) gemischt. Ein zu hoher Zusatz von H_2SO_4 liefert teerige, unbrauchbare Endprodukte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 532—38. Juli. [15/6.] Washington.) SCHMITZ-DUMONT.

Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *Studien über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins Nr. 16. Umwandlung von Chlornaphtalindisulfonsäuren in Dichlornaphtalinsulfonsäuren.* In den früheren Unterss. haben die Vff. vielfach das Phosphorpentachlorid zum Ersatz des SO_3H-Restes durch Chlor benutzt. Es war nötig, auf das genaueste zu untersuchen, ob bei dieser Rk. eine Umlagerung eintreten könne, da die Konstitutionsbestimmungen vielfach auf der Annahme beruhten, dafs keine Umlagerung stattfinde. Es hatte sich bei früheren Unterss. ergeben, dafs die Rolle des Phosphorpentachlorids nur darin bestehe, die Entfernung der SO_2-Gruppe aus der Verb. zu erleichtern, da auch in Abwesenheit des Pentachlorids das Sulfochlorid durch blofses Erhitzen, wenn auch minder glatt, in das entsprechende Chlornaphtalin übergeht. Die Menge des durch Phosphorpentachlorid aus Chlornaphtalinsulfochloriden zu gewinnenden Dichlornaphtalins ist ziemlich beträchtlich, u. der nach dessen Entfernung aus dem Rohprod. durch Dest. mit Dampf erhaltene Rückstand giebt bei der Hydrolyse nur die ursprüngliche Chlornaphtalinsulfonsäure. Dagegen liefern die Chlornaphtalindisulfochloride nur eine geringe, selten 30% der theoretischen Ausbeute übersteigende Menge Trichlornaphtalin.

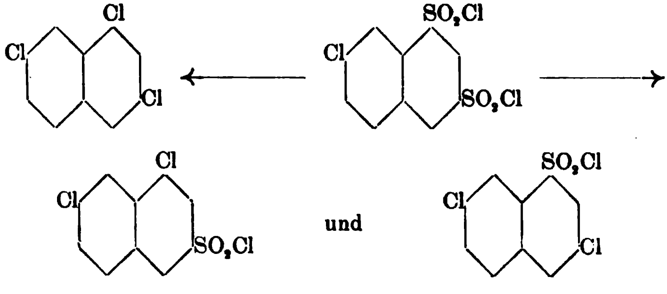
Es wurden zur völligen Aufklärung der Rk. die Rückstände, die nach Entfernung der Trichlornaphtaline zurückblieben, genauer untersucht. Obwohl in Anbetracht der Einheitlichkeit der Endprodd. es unwahrscheinlich war, dafs bei der ziemlich hohen Reaktionstemperatur irgend eine Umlagerung erfolgt war, war es doch nötig, das Ausbleiben einer solchen Umlagerung direkt festzustellen. Durch die Resultate der vorliegenden Unterss. wurde festgestellt, dafs die Umwandlung der Sulfochloride in Chlornaphtaline durch Phosphorpentachlorid ein durchaus zuverlässiges Mittel zur Konstitutionsbestimmung ist.

Wird *2-Chlornaphtalin-4′-2′-disulfochlorid* zwei Stunden mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid auf 175° erhitzt, so entstehen 2:4′:2′-Trichlornaphtalin

und 2:4'-Dichlornaphtalin-2'-sulfochlorid in etwa gleichen Mengen, während 50°/₀ des Ausgangsmaterials unverändert bleiben. *2:4'-Dichlornaphtalin-2'-sulfonsäure* giebt ein wl. Bariumsalz, das mit $3^1/_2$ Mol. W. in mikr. Nadeln krystallisiert, ein wl., mit $1^1/_2$ Mol. W. in dünnen Schüppchen krystallisierendes Kaliumsalz, ein aus Bzl. in kleinen Prismen krystallisierendes *Sulfochlorid*, F. 156°, und ein aus verd. A. in dünnen Nadeln krystallisierendes *Amid*, F. 196°. Wird das Chlorid mit Phosphorpentachlorid auf 180—185° erhitzt, so wird es in das 2:4':2'-Trichlornaphtalin verwandelt. Hydrolysiert man das Chlorid im geschlossenen Rohr mit konz. Salzs. bei 290° oder das Kaliumsalz mit einem Gemisch von Schwefels. und Phosphorsäure durch überhitzten Wasserdampf, so entsteht 2:4'-Dichlornaphtalin:



Wird *2-Chlornaphtalin-1':3'-disulfochlorid* in ähnlicher Weise mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so giebt es neben 2:3':1'-Trichlornaphtalin eine etwas gröſsere Menge eines Gemisches von 2:1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfochlorid und 2:3'-Dichlornaphtalin-1'-sulfochlorid, während etwa 50°/₀ des Ausgangsmaterials unverändert bleiben. Die in etwas gröſserer Menge vorhandene *2:1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfonsäure* giebt ein in dünnen länglichen Schuppen krystallisierendes Kaliumsalz, das die Tendenz besitzt, in gelatinösen MM. sich abzuscheiden. Das *Chlorid*, F. 130°, krystallisiert aus Bzl. u. PAe. in kleinen Prismen, das *Amid* aus verd. A. in dünnen Nadeln, F. 218°. Wird das Chlorid mit Phosphorpentachlorid auf 180—185° erhitzt, so entsteht 2:1':3'-Trichlornaphtalin. Hydrolysiert man das Chlorid mit konz. Salzs. im geschlossenen Rohr bei 290° oder das Kaliumsalz mit Schwefels. u. Phosphors. im überhitzten Wasserdampf, so erhält man 2:1'-Dichlornaphtalin. Die beiden Umwandlungen dieses Chlornaphtalindisulfochlorids werden durch folgendes Schema erläutert:

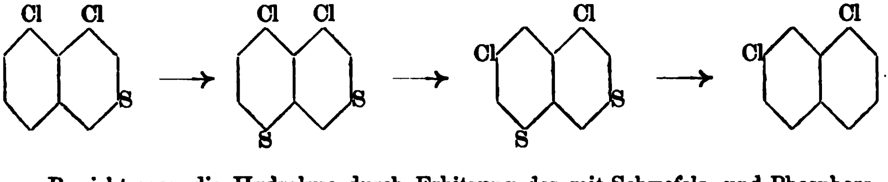


Ähnlich verhalten sich die anderen α-β-Disulfochloride; doch besteht ähnlich wie in dem ersten Beispiel die Tendenz, nur das eine der beiden möglichen isomeren Dichlornaphtalinsulfochloride zu bilden, wahrscheinlich deshalb, weil die Gruppe SO_2 oder SO_2Cl gleich der Gruppe SO_3H leichter aus der α- als aus der β-Stellung verdrängt wird. Man darf vielleicht die Dichlorsulfochloride nicht eigentlich als Zwischenprodd. bezeichnen, da durch lange Erhitzung der Chlordisulfochloride mit Phosphorpentachlorid auf die niedrigste Temperatur, bei welcher eine Einw. erfolgt, nur die Menge der Dichlor- und Trichlorderivate vermehrt wird. Daraus, daſs sich die bei der Rk. entstehenden Dichlornaphtalinsulfochloride einige Grade höher (10—15°) zersetzen als die Chlordisulfochloride, aus denen sie gebildet werden, erklärt es sich, daſs sie unter den Versuchsbedingungen durch Phosphorpentachlorid nicht angegriffen werden. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 152—54. [17/7.*].) Bodl.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Umwandlung von 1 : 1'- in 1 : 4'-Dichlornaphtalin durch Chlorwasserstoff. Die Produkte der Hydrolyse von 1 : 1'-Dichlornaphtalin-3-sulfonsäure.* Wird *1 : 1'-Dichlornaphtalin* mit konz. Salzs. auf 290° erhitzt, so wird es, abgesehen von einer kleinen Menge verkohlter Substanz, vollständig in das isomere 1 : 4'-Dichlornaphtalin verwandelt. Diese Umlagerung scheint nicht bei Temperaturen unter 200° zu erfolgen; sie ist bei 250° schon erkennbar u. bei 290° vollständig. Sie findet nicht statt, wenn man 1 : 1'-Dichlornaphtalin für sich oder mit W. oder mit konz. Phosphors. auf 300° erhitzt, aber sie erfolgt bei der Erhitzung mit Schwefels. von solcher Konzentration, daſs durch sie eine beträchtliche Verkohlung bewirkt wird. Keines von den isomeren Dichlornaphtalinen zeigt eine Tendenz zu einer ähnlichen Umlagerung unter dieser Verhältnissen.

Die Verss., die zu diesen Ergebnissen führten, wurden infolge des überraschenden Verhaltens der *1 : 1'-Dichlornaphtalin-3-sulfonsäure* bei der Hydrolyse angestellt. Die isomere α-Sulfons. wird schon bei 230° hydrolysiert und giebt immer nur 1 : 1'-Dichlornaphtalin, durch welche Substanz man auch die Hydrolyse ausführt. Dagegen wird die β-Sulfons. nicht unter 285° hydrolysiert u. giebt je nach der hydrolysierenden Substanz das eine oder das andere von drei Dichlornaphtalinen.

Erhitzt man *1-Chlornaphtalin-1' : 3-disulfochlorid* mit Phosphorpentachlorid auf 160°, so entsteht neben 1 : 1' : 3-Trichlornaphtalin eine annähernd gleiche Menge *1 : 1'-Dichlornaphtalin-3-sulfonsäure.* Sie bildet ein wl., wasserfreies Kaliumsalz, welches in dünnen, länglichen Schüppchen krystallisiert, ein aus Bzl. in dünnen Schüppchen krystallisierendes *Sulfochlorid*, F. 158°, und ein *Sulfonamid*, F. 197°, welches aus verd. A. in dünnen Nadeln krystallisiert. Beim Erhitzen des Sulfochlorids mit Phosphorpentachlorid auf 170° oder für sich auf 200—230° entsteht *1 : 1' : 3-Trichlornaphtalin.* Hydrolysiert man das Kaliumsalz mit 1%ig. Schwefels. oder mit 5%ig. Phosphors. bei 290°, so entstehen etwa 5—10% der theoretischen Menge *1 : 1'-Dichlornaphtalin*, während der Rest des Salzes unverändert bleibt. Hierdurch ist die Konstitution der S. sicher gestellt. Erhitzt man aber mit 5%iger Schwefels. oder 60%ig. Phosphors., so erfolgt weitgehende Verkohlung, und es tritt hier als einzige isolierbare Substanz eine kleine Menge *1 : 4'-Dichlornaphtalin* auf. Eine bessere Ausbeute — etwa 20% der theoretischen — erhält man, wenn man das Chlorid mit konz. Salzs. auf 290° erhitzt. Die Entstehung des 1 : 4'- an Stelle des 1 : 1'-Dichlornaphtalins ist in allen Fällen auf die Wirkung des Chlorwasserstoffs zurückzuführen, der zugesetzt ist oder während der Verkohlung des Salzes entsteht.



Bewirkt man die Hydrolyse durch Erhitzung des mit Schwefels. und Phosphors. gemischten Salzes im überhitzten Wasserdampf statt in geschlossenen Röhren, so entsteht reines *1 : 2'-Dichlornaphtalin* in Mengen bis 40% der theoretischen Ausbeute, während der Rest des Salzes verkohlt wird. Die Vff. können noch keine Erklärung dieser Erscheinung geben. Sicher ist die 1 : 2'-Verb. keine intermediäre Verb., die bei der Umwandlung des 1 : 1'- in 1 : 4'-Dichlornaphtalin während der Hydrolyse in geschlossenen Röhren auftritt; einmal, weil sie durch längeres Erhitzen mit konz. Salzs. nicht angegriffen wird, u. sodann, weil 1 : 2'-Dichlornaphtalin-3-sulfons. in dem Material, welches der Hydrolysierung entgangen ist, nicht nachgewiesen werden kann, u. besonders weil sie sich bei der Hydrolyse normal verhält. Vielleicht findet unter den obwaltenden Umständen vor der Hydrolysierung eine weitere Sulfonierung statt

und B. von 1 : 2′-Dichlornaphtalin deshalb, weil durch die Sulfonierung die Übertragung des Chlors in die p-Stellung verhindert wird (s. vost. Formel).

Diese Erklärung soll durch weitere Verss. geprüft werden. Von den Trichlornaphtalinen ist die 1 : 2 : 8-Modifikation die einzige, welche bei der Erhitzung mit konz. Salzs. eine Veränderung erleidet. Ähnlich verhalten sich ihre Sulfons. und Disulfons.; der Verlauf dieser Rk. ist aus Mangel an Material noch nicht studiert worden. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 154—56. [17/7.*].) Bodl.

J. J. L. van Rijn, *Über das Carpaïn.* II. (vorläufige) Mitteilung (vgl. Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 102; C. **93**. I. 983 und Arch. der Pharm. **231**. 184; C. **93**. I. 1023). Carpaïn hat die Zus. $C_{14}H_{25}NO_2$. Mit überschüssigem CH_3J entsteht *Methylcarpaïn*, $C_{14}H_{24}(CH_3)NO_2$, farblose Prismen, F. 71°, daneben bildet sich noch ein anderer jodhaltiger Körper. Das Einwirkungsprod. von Benzoylchlorid auf Methylcarpaïn konnte nicht rein dargestellt werden. Nitrosocarpaïn und Benzoylchlorid gaben eine farblose Verb. vom F. 100°, wl. in A., unl. in W. Durch Einw. von alkoh. HCl auf Carpaïn entstehen sehr geringe Mengen einer neuen Base. Die Oxydation des Carpaïns mit Permanganat liefert neben zwei (?) N-freien SS. auch eine N-haltige S. (?). In den Blättern von Carica Papaya entdeckte Vf. ein neues Glucosid, das *Carposid*, feine, hygroskopische Nädelchen, unl. in Ä., l. in A. und W., welches keine saponinartigen Eigenschaften besitzt. — Die Abhandlung enthält ferner eine von Prof. **Wichmann** ausgeführte krystallographische Unters. des Carpaïns u. einiger Salze desselben (mit Abbildungen). (Arch. der Pharm. **235**. 332—42. 22/7. [3/4.] Leiden.) v. Soden.

Ernst Schmidt, *Über die Alkaloide der Lupinensamen.* III. Mitt. (vgl. S. 360). **K. Gerhard**, *Über die Alkaloide der schwarzen Lupine.* Eine nach Keller's Methode ausgeführte Alkaloidbestimmung der verschiedenen Lupinensorten ergab folgende Resultate, auf Lupanin bezogen: Gelbe Lupine 0,4493% (auf Lupinin bezogen 0,6378%), blaue Lupine 0,7249%, weifse Lupine 1,1115%, perennierende Lupine 1,1829%, schwarze Lupine 0,61% (auf Lupinin bezogen 0,8659%). — Die Alkaloide der schwarzen Lupine wurden in derselben Weise wie die der gelben Lupine (S. 360) gewonnen und erwiesen sich als ein Gemenge von *Lupinin* und *Lupinidin*, welche nach Baumert's Verf. getrennt wurden. Das erhaltene Lupinin reduzierte Fehling'sche Lsg., entgegen den Angaben von Baumert, nicht; $[\alpha]_D = -19°$ bei 17°. Bromwasserstoffsaures Lupinin bildet wasserhelle, rhombische Krystalle, F. 163—171°. Das gewonnene Lupinidin wurde durch seine Eigenschaften u. Darst. seiner Salze als solches charakterisiert. (Arch. der Pharm. **235**. 342—55. 22/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. Soden.

K. Gerhard, *Über die Alkaloide der perennierenden Lupine (Lupinus polyphyllus).* Die perennierende Lupine umfafst eine grofse Anzahl Unterarten, von denen die am meisten angebaute Art Lupinus polyphyllus ist. Die Isolierung der Rohalkaloide aus den Samen von Lupinus polyphyllus geschah wie bei der schwarzen Lupine (vgl. vorst. Ref.). Aus dem dicken, gelblichen Alkaloidextrakt wurde durch Lösen derselben in 60%ig. A. und Versetzen dieser Lsg. mit 25%ig. Jodwasserstoffs. *Rechts-Lupanin* als Hydrojodid in guten Krystallen (20% des Rohalkaloids) gewonnen. Die Mutterlauge enthält die ll. Salze anderer Basen, über die später berichtet werden wird. — Vf. beschreibt die Eigenschaften und die Salze des gewonnenen Rechts-Lupanins (vgl. Arch. der Pharm. **235**. 199; C. **97**. I. 1232). (Arch. der Pharm. **235**. 355—63. 22/7.) v. Soden.

K. Gerhard, *Notiz über die Alkaloide der Samen von Lupinus affinis, Lup. albo-coccineus, Lup. Cruikshanksi, Lup. Moritzinans, Lup. mutabilis, Lup. pubescens.* Vf. hat nach Keller's Methode den Alkaloidgehalt der Samen obiger zu gärtnerischen

Zwecken dienenden Lupinenarten bestimmt und folgende Resultate, auf Lupanin bezogen, erhalten: Lupinus affinis 0,553%, L. albo-cocc. 0,865%, L. Cruiksh. 1,329%, L. Moritz. 0,788%, L. mutab. 1,175%, L. pub. 1,312%. (Arch. der Pharm. **235**. 363—64. 22/7.) v. SODEN.

H. Pommerehne, *Über die Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide. Coffeïn.* In eine wss., mit verd. H_2SO_4 angesäuerte Coffeïnlsg. (2 : 150) liefs Vf. den Strom einer GÜLCHER'schen Thermosäule von ca. 4 Volt Spannung 3 bis 4 Tage einwirken. Das Coffeïn wurde hierbei in *Amalinsäure*, welche sich in kleinen harten Krystallen an den Gefäfswandungen abschied, Ameisens., NH_3 und Methylamin zerlegt, wobei die auftretende CO_2 durch naszierenden H in Ameisens. verwandelt wird:

$$2C_8H_{10}N_4O_2 + 5H_2O + 3O = C_{12}H_{14}N_4O_6 + 2NH_3 + 2NH_2CH_3 + 2CO_2.$$
$$2CO_2 + 4H = 2HCOOH.$$

Morphin. Die elektrolytische Zers. des Morphins lieferte unter analogen Bedingungen schwefelsaures *Oxydimorphin.* — *Chinin* ging bei der Elektrolyse in eine grüne, harzige M., welche viel Ähnlichkeit mit Thalleiochin zeigte, über. (Arch. der Pharm. **235**. 364—68. 22/7. [1/4.] Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. SODEN.

J. Lammers, *Beiträge zur Kenntnis des Cytisins.* Vf. hat die Halogensubstitutionsprodd. des Cytisins untersucht, in der Erwartung, einen Einblick in die Konstitution des Cytisins zu gewinnen. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, da diese Prodd. sehr beständig sind. — Das zur Unters. verwendete *Dibromcytisin*, bezw. dessen *Hydrobromid* wurde nach PARTHEIL's Verf. dargestellt (Arch. der Pharm. **230**. 448; C. **92**. II. 832. — Arch. der Pharm. **232**. 161; C. **94**. I. 1155). Durch Reduktion mit 4%ig. Natriumamalgam in konz. w. wss. Lsg. wurde Dibromcytisinhydrobromid in Cytisin zurückverwandelt; dasselbe war der Fall bei der Reduktion mit Zn und H_2SO_4. Dagegen führte die Reduktion des Dibromcytisinhydrobromids, bezw. des Dibromcytisinacetats mittels Zn und Eg. zum *Monobromcytisin*, von dem folgende Salze dargestellt wurden: Bromid, $2(C_{11}H_{13}BrN_2O \cdot HBr) + 3H_2O$, farblose Säulen; Chlorid, mit $2H_2O$ krystallisierend, weifse Säulen, zll. in W.; Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}BrN_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, gelbe Nadeln; Au-Salz, orangerote Krystalle, F. 217°; Tartrat, $C_{11}H_{13}BrN_2O \cdot C_4H_6O_6$, farblose Tafeln, zll. in W.; Nitrat, $C_{11}H_{13}BrN_2O \cdot HNO_3 + H_2O$, weifse Säulen. — *Monobromcytisinmethyljodid*, $C_{11}H_{12}BrN_2O \cdot CH_3 \cdot HJ$, entsteht durch Erwärmen von Monobromcytisin mit CH_3J (3 Stdn., Druck) auf dem Wasserbade; das dunkle, Perjodid enthaltende Reaktionsprod. wird unter Zusatz von etwas SO_2 in W. gel. und eingedampft und die ausgeschiedenen gelben Nadeln aus W. (+1 Tropfen SO_2) umkrystallisiert. Weifse Nadeln. Dieselben gehen, mit AgCl digeriert, in *Monobromcytisinmethylhydrochlorid*, $C_{11}H_{12}BrN_2O \cdot CH_3 \cdot HCl$, über, weifse Krystalle; Pt-Salz, braunrote Blättchen; Au-Salz, goldgelbe Krystalle. — $AgNO_3$ spaltet aus Monobromcytisin in alkoh. Lsg. kein Br ab, sondern liefert nur unter Ag-Abscheidung das Nitrat. Durch sd. alkoh. Kalilauge konnte weder aus Monobrom-, noch aus Dibromcytisin das Br eliminiert werden; beide Prodd. blieben unverändert; auch mit Anilin fand keine Einw. statt.

Durch Einw. von Brom in k. absolut alkoh. Lsg. auf alkoh. Methylcytisinlsg. entsteht ein rotes Perbromid und aus demselben durch Erwärmen mit W. und A. *Dibrommethylcytisinhydrobromid*, $C_{11}H_{11}Br_2N_2O \cdot CH_3 \cdot HBr$, weifse Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W., F. 197—198°. Mit AgCl entsteht aus dieser Verb. das entsprechende Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}Br_2N_2O \cdot CH_3 \cdot HCl$, weifse Krystalle; Pt-Salz, gelbe Nadeln. Zu demselben Dibrommethylcytisinhydrobromid gelangt man auch, wenn man das durch Einw. von CH_3J auf Dibromcytisin dargestellte Dibromcytisinmethyljodid, $C_{11}H_{11}Br_2N_2O \cdot CH_3 \cdot HJ$, mittels KOH in Methyldibromcytisin überführt u. letzteres mit HBr

behandelt. — Diese Resultate ergeben, daſs die beiden Bromatome im Dibromcytisin verschieden gebunden sind, und daſs der H der Imidgruppe nicht durch Br ersetzt ist.

Bei der Einw. von Cl auf $2^1/_2$%ig. wss. Cytisinlsg. scheidet sich ein amorpher, lockerer, weiſser Körper langsam aus, der sich an der Luft zers., u. dessen Zus. noch unbekannt ist. Derselbe, abgesaugt u. mit W. ausgewaschen, giebt beim Behandeln mit Kalilauge und Ausschütteln mit Chlf. eine braune M., welche, mit 25%ig. HBr übergossen, ein orangerotes, dem Perbromid des HBr-Dibromcytisin ähnliches Pulver liefert, das sich in erwärmtem, verd. A. unter Entfärbung auflöst. Aus dieser Lsg. scheidet sich beim langsamen Verdunsten *HBr-Dichlorcytisin*, $2(C_{11}H_{12}Cl_2N_2O \cdot HBr) + H_2O$, in weiſslichen Nadeln, welche in h. W. sll. sind, ab. Die wss. Lsg. dieser Verb. giebt beim Digerieren mit AgCl weiſse Nadeln von *salzsaurem Dichlorcytisin*, $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O \cdot HCl$; Pt-Salz, orangegelbe, in W. zll. Nadeln; Au-Salz, rote, in h. W. ll. Nadeln. — Rauchende HJ wirkt weder spaltend, noch reduzierend auf Cytisin ein. Längeres Erhitzen von Cytisin auf 160° bewirkt keine Veränderung. Chinolin und Cytisin reagieren bei 140° nicht aufeinander. (Arch. der Pharm. **235**. 374—97. 22/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. Soden.

Hans Rumpel, *Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin.* Darst. von Bromacetophenon: 20 g Acetophenon werden mit 100 g W. übergossen u. allmählich 27 g Brom zugefügt. Die Mischung wird dann auf dem Wasserbade erhitzt u. nach beendeter Einw. das gelb gefärbte W. schnell abgegossen. Das Reaktionsprod. wird mit W. so lange nachgewaschen, bis das W. farblos abläuft, worauf es rasch zu einer schwach gelblichen M. erstarrt, welche, abgepreſst, direkt ein weiſses, bei 50° schm. Bromacetophenon liefert. — *Strychninbromacetophenonbromid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br + H_2O$, wird erhalten durch Vermischen einer w. Lsg. von Strychnin in Chloroform mit einer äquivalenten Menge von in Chlf. gel. Bromacetophenon. Die auskrystallisierte Verb. krystallisiert aus h. W. in farblosen Nädelchen, F. 245—250°, ist unl. in Ä., wl. in A., Chlf., zll. in sd. W. und verliert bei 150° $1 H_2O$. Sie geht durch Digerieren mit AgCl in *Strychninacetophenonchlorid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl + H_2O$, über, kleine, rundliche Krystalle, F. 232—233°, ll. in W.; Au-Salz, F. 190—193° (Zers.), Pt-Salz, F. 220—222° (Zers.). (Arch. der Pharm. **235**. 398—400. 22/7.) v. Soden.

E. Kennert, *Über Holocaïn* (vgl. Gutmann, Dtsch. med. Wchschr. **1897**. 165; C. **97**. I. 875 und Täuber, Therap. Monatsh. **11**. 216; C. **97**. I. 1100). Das Holocaïn schm. nicht bei 121°, wie die Patentschrift angiebt, sondern bei 117°. 100 Tle. W. lösen bei 15° 2,218 Tle. Es wird durch Permanganat leicht oxydiert. — Natriumhypochlorid ruft in der Holocaïnlsg. fleischfarbene Färbung unter Abscheidung eines violetten, in Ä. mit burgunderroter Farbe l. Körper hervor; letztere Ätherlsg. wird nach einiger Zeit dunkelgrün. Diese Rk. ist charakteristisch für Holocaïn und ein Unterschied von Cocaïn u. Eucaïn. — F. des in der Therapie verwendeten salzsauren Holocaïns 189°. — Eine Aufspaltung des Holocaïns mit HCl findet erst unter Druck statt, wobei salzsaures Phenetidin gebildet wird, welches dann mit Chromsäurelsg. die charakteristische Rubinrotfärbung giebt. (Apoth.-Ztg. **12**. 519—20. 4/8. Berlin. Pharm.-chem. Lab.) v. Soden.

Technische Chemie.

Richard van Tongel, *Über die magnetischen Eigenschaften des Stahles.* Vf. macht einige Notizen über den Zusammenhang der mechanischen Bearbeitung des Stahles und seine magnetischen Eigenschaften. (Chem.-Ztg. **21**. 586. 21/7. Pilsen.) Meyer.

W. Stahl, *Über chlorierende Röstung kupferhaltiger Geschicke* (Forts. v. S. 235). Es wurden Verss. zur chlorierenden Röstung der nur vorgerösteten und auch solche mit totgerösteten Erzen ausgeführt. Da aber der in den Geschicken vorhandene Schwefel nicht ausreichend ist, so wurde in jedem Falle ein Zuschlag von Eisenkies gegeben. Aus den Versuchsresultaten seien nur erwähnt, dafs totgeröstetes Erz mit 5,82% Cu, 44,90% Fe, 6,6% Mn und 0,16% S nach der chlorierenden Röstung und Auslaugung einen Extraktionsrückstand hinterliefs, welcher noch 0,26% Cu, 53,49% Fe und 1,24% Mn enthielt. Die Temperatur war die der angehenden Rotglut; Steigerung der Temperatur ergab ungünstigere Resultate. Nicht totgeröstete, sondern nur vorgeröstete Erze lassen sich ebenfalls mit Erfolg der chlorierenden Röstung unterwerfen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 235—37. 23/7. Burgörner b. Hettstedt.) Meyer.

Friedrich Lippmann, *Über die Einwirkung von Druck und Temperatur auf die Stärkeverzuckerung*. Vf. beschreibt zunächst die diesen Punkt betreffenden Patente, welche im wesentlichen darin gipfeln, dafs bei dem Verzuckerungsprozesse eine 100° nicht sehr weit überschreitende Temperatur festgehalten, hingegen durch komprimierte Gase ein verhältnismäfsig hoher Druck erzeugt wird. Um nun den Zusammenhang des Temperatur- und Druckfaktors bei der Stärkeverzuckerung aufzuklären u. über die Grenzen der Anwendbarkeit der besprochenen Methoden klar zu werden, führte Vf. eine Reihe von Verzuckerungsverss. aus. Er bediente sich dabei eines kupfernen, innen verbleiten, birnförmigen Konvertes (Autoklav) von ca. 25 l Inhalt, der die Anwendung von 20 Atmosphären Druck zuliefs. Die Heizung erfolgte durch Dampf, welcher durch eine fein gelochte Bleischlange direkt in die zu verzuckernde Fl. geleitet wurde. Zur Druckerzeugung standen bis zu 4 Atmosphären komprimierte Luft, bis zu 8 Atmosphären Dampf und bis zu 20 Atmosphären komprimierte CO_2 u. SO_2 aus Bomben zur Verfügung. Die komprimierten Gase wurden gleichfalls durch eine feingelochte Schlange eingeführt, so dafs die feinen Gasstrahlen auch als Rührvorrichtung dienen konnten. Auf 1 l Wasser wurden 250 g reinste Kartoffelstärke genommen; an konz. Schwefels. wurden 3% des Gewichtes der verwendeten Stärke zugesetzt, und zwar mit der zehnfachen Menge W. verd. Die in acht Versuchsreihen bei wechselndem Druck und Temperatur vorgenommenen Unterss. ergaben, dafs die Verkürzung der Verzuckerungsdauer nicht umgekehrt proportional der Druckerhöhung ist, sondern dafs mit dem wachsenden Druck die Verkürzung der Verzuckerungsdauer immer geringer wird, so dafs bei hohem Druck kleinere Druckdifferenzen nur wenig mehr ausmachen, während sie bei niedrigem Druck die Kochdauer bedeutend beeinflussen. Ein besonders hoher Druck ist bei der Stärkeverzuckerung nicht von grofsem Vorteil. Am raschesten geht die Verzuckerung, wenn Druck u. Temperatur im Einklange stehen, d. h. wenn die Temperatur dem Kp. der Fl. unter dem gegebenen Druck entspricht. Die Temperaturerhöhung ist der weitaus energischere Verzuckerungsfaktor, als die Druckerhöhung; jedoch sind Temperaturen über 120 bis 130° nicht angebracht, da bei diesen die Zers. des gebildeten Zuckers, resp. die Reversion mit der Zuckerneubildung ziemlich gleichen Schritt hält. Der den höchsten bei der jeweiligen Verzuckerungsprobe erhaltenen Reinheitsquotienten anzeigende Dextrosegehalt ergab im Durchschnitt 96%. Bei sonst gleichen Verzuckerungsbedingungen (Stärkeverdauung, Säurezusatz) übt der Druck nur wenig Einflufs auf den Reinheitsquotienten aus. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **26**. 657—68.) Haefcke.

B. Alexander-Katz, *Zu den Weinen des Odergebietes*. Diese Weine sind in der deutschen Weinstatistik bisher kaum berücksichtigt worden. Vf. unters. 13 Weifs- u. Rotweine der Jahrgänge 1886, 1887 u. 1892—95 aus der Gegend von Tschichertzig u. den anstofsenden Ober- u. Unterweinbergen der Stadt Züllichau sowie der Grüneberger Gemarkung. Die Unterss. ergaben folgendes: 1. Der Gehalt der Weine an Mineral-

stoffen geht nicht < 0,15 g in 100 ccm herab; 2. das Extrakt sank in zwei Fällen unter 1,5 g in 100 ccm; 3. der Extraktrest nach Abzug der freien SS. ging in drei Fällen unter 1,0 g in 100 ccm herab, der niedrigste Extraktrest betrug 0,7 g; 4. der Gehalt an P_2O_5 fiel nicht unter 0,02 g in 100 ccm; 5. das Verhältnis von Glycerin zu A. ging nur einmal auf < 7 : 100 herab, der niedrigste beobachtete Wert war 6,1, der höchste 1,15.

	D.	Extrakt	A.	Asche	P_2O_5	Glycerin	Zucker
Maximum	1,0018	3,062	6,46	0,336	0,050	0,576	0,302
Minimum	0,9930	1,292	4,53	0,158	0,022	0,340	0,070

	Freie SS.	A. zu Glycerin	Extraktminus freie SS.
Maximum	1,18	11,5	1,88
Minimum	0,45	6,1	0,7.

(Z. f. öffentl. Ch. **3**. 276—78. 8/8. [26/7.] Görlitz. Öff. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Nahrungsmittel. **Georg Leuchs**, Nürnberg, *Herstellung von Dotterkäse.* Eigelb wird mit entrahmter Milch innig gemischt und das Gemisch in bekannter Weise weiter zu Käse verarbeitet. (Patentbl. **18**. 297. DRP. 91727. 18/9. 96.)

G. Dupont-Dennis, Nantes, *Verfahren zur Konservierung von Gemüsen, Körner- und Hülsenfrüchten.* Die Vorbereitung von Gemüsen, Körner- und Hülsenfrüchten, welche durch Kochen in geschlossenen, mit feuchter Luft gefüllten Gefäfsen und darauffolgendes Trocknen konserviert werden sollen, besteht darin, dafs die Früchte bis Erweichung und Diastaseb. fortgesetzt befeuchtet werden. (Patentbl. **18**. 404. DRP. 92245. 2/6. 95.)

Alexander Backhaus, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Veränderung der Eiweifsstoffe der Kuhmilch zwecks Herstellung eines Kindernahrungsmittels.* Die Veränderung der Eiweifsstoffe der Kuhmilch in der Weise, dafs letztere eine der Frauenmilch in bezug auf den Eiweifsgehalt ähnliche Zusammensetzung erhält, geschieht durch eine kombinierte Behandlung der Milch mit eiweifslösendem Ferment (Trypsin, Papayotin etc.) und Labferment. Ein Gemisch beider Fermente in Pulverform wird mit einem Zusatz von einer entsprechenden Menge eines Alkalis der Milch bei 40° zugegeben. Das Alkali ermöglicht, wie experimentell festgestellt wurde, eine genügende Wirksamkeit des Trypsins, während es die Labwirkung wohl verzögert, aber nicht aufhebt. Ein Teil des Caseïns der Milch wird durch das Trypsin in l. Form übergeführt, während der Rest des Caseïns durch das Lab ausgefällt wird. (Patentbl. **18**. 404. DRP. 92246. 2/4. 96.)

Max Freiherr von Maltzan, Berlin und **Gust. Böcker**, Göttingen, *Apparat zum Entbittern von Lupinen und ähnlichen Früchten.* In einem Cylinder mit schrägem Boden ist eine hohle, stehende und mit Längsnuten versehene, langsam rotierende Welle angeordnet, auf welcher schwach trichterförmige Siebböden und dazwischen mit dem Inneren der Hohlwelle in Verbindung stehende Verteilungsrohre in parallelen Schichten befestigt sind. Die zerkleinerten Lupinen werden auf diese Böden geschüttet. Alsdann läfst man zunächst Dampf durch die Hohlwelle eintreten, welcher sich durch die Rohre verteilt und das Eiweifs der Frucht koaguliert. Schliefslich werden die Bitterstoffe der Lupinen durch h. W., welches ebenfalls mittelst der Hohlwelle u. der Verteilungsrohre derselben eintritt, extrahiert. Das Extrakt läuft durch die an der Welle angebrachten Nuten nach unten und wird dort aus dem Apparate am tiefsten Punkte des schrägen Bodens abgelassen. (Patentbl. **18**. 315. DRP. 91174. 16/8. 95.)

Fette, Öle, Seifen, Parfüm. **The Cleveland Linseed Oil Company**, Cleveland, State of Ohio, *Verfahren zur Reinigung von aus Leinsamen oder ähnlichen Stoffen extrahierten Ölen.* Das Öl wird im luftleeren Raum mit Wasserdampf

bei einer Temperatur behandelt, welche die Entfernung des Lösungsmittels gestattet, ohne die eiweifsartigen Bestandteile des Öles zum Gerinnen zu bringen (am besten 60° C.). (Patentbl. **18.** 360. DRP. 91760. 4/12. 95.)

Eugen Wernecke, Fabrik Gerstewitz b. Weifsenfels a. S., *Kühlvorrichtung zur Gewinnung des Paraffins aus seinen Lösungen.* Die Abkühlung der Paraffinm. erfolgt in Kühlzellen, welche an ihrem Boden offen, oben verschliefsbar sind. Eine grofse Zahl dieser Kühlzellen wird in ein gemeinschaftliches Kühlgefäfs eingebaut, welches die Kältefl. aufnimmt. Die h. M. werden in die Kühlzellen von oben unter Verdrängung der spezifisch schweren Kältefl. zugeleitet. Nach vollendeter Abkühlung wird die Kältefl. abgelassen, die erstarrten Paraffinkuchen werden mittels Druckluft aus den Kühlzellen herausgeprefst. (Patentbl. **18.** 397. DRP. 92241. 13/9. 96.)

R. Gartenmeister, Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung fester, benzinlöslicher Seifen.* Das in KW-stoff, im speziellen Bzl., ohne andere Zusätze l. feste saure Natron- oder Kalisalz der Öls. wird als Hydrat entsprechend der Formel:

$$C_{18}H_{33}O_2Na \cdot C_{18}H_{34}O_2 + 4H_2O$$

dargestellt entweder aus der neutralen Seife mit Öls. oder durch halbe Sättigung der Öls. oder durch halbe Zers. der neutralen Seife in Ggw. von W. (Patentbl. **18.** 340. DRP. 92017. 24/7. 94.)

Ulmer Reisstärke-Fabrik Heinrich Mack, Ulm a. D., *Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter Duftstofflösungen.* Die Duftstoffe werden mittels geruchlosen Fettes, vorzugsweise geschmolzener Vaseline, aus ihrer mit W. verd. alkoh. Lsg. ausgeschüttelt. (Patentbl. **18.** 397. DRP. 92421. 2/6. 96.)

Frau Rosenthal-Rapp', St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung eines Öles aus Moor.* Das bei Odessa gewonnene Liman-Moor wird 1 Stunde gekocht und in Beuteln abgeprefst; aus der erhaltenen Fl. scheidet sich beim Stehen ein Öl ab, welches statt des Moors bei rheumatischen Leiden zu Einreibungen verwendet werden soll. (Patentbl. **18.** 291. DRP. 91724. 20/6. 96.)

Gärungsgewerbe. **Max Paul Schulz**, Charlottenburg, *Lüftungsvorrichtung für Gärbottiche zur Hefenfabrikation.* Die im Gärbottich befindliche Würze wird dadurch in einem Rohre zum Aufsteigen gebracht, dafs in dieses Rohr in der Nähe des unteren Rohres Prefsluft eingetrieben wird. Am oberen Ende des Rohres ergiefst sich die durchlüftete Würze über einen mit zackigem Rande versehenen Verteilungsteller, von dem sie in den Bottich zurückfällt und dabei entgast wird, worauf das Spiel von neuem beginnt. (Patentbl. **18.** 320. DRP. 91501. 29/12. 95.)

Karl Killing u. **S. Oppenheimer**, Düsseldorf, *Reinigung des Rohalkohols, bezw. des Vorlaufs von Aldehyd.* Der Rohalkohol, bezw. Vorlauf wird vom Aldehyd befreit, indem man die Fl. in einen hohen Verdunstungsbehälter bringt, durch dessen oberen Raum ein schwacher Luftstrom geleitet wird, und langsam auf 30—40° R. erwärmt. Infolge der ungleichmäfsigen Ausbreitung der Dämpfe findet schichtenweise in steigendem Mafse eine Änderung der Zus. der Dämpfe statt. Die Verhältnisse des App. werden so gewählt, dafs hauptsächlich nur Aldehyd abgeführt wird, während der A., zu Tropfen kondensiert, an den Wänden herunterläuft. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 91806. 31/5. 96.)

Einar Simonsen, Christiania, *Verfahren zur schnellen Umwandlung von Holz, Sägespänen etc. in gärfähige Produkte mit Hilfe von Säuren.* Die Invertierung des cellulosehaltigen Materials geschieht unter einem Druck von 7 Atm. u. darüber unter Anwendung von 3—7 Tln. 0,4—0,8%ig. Minerals. auf 1 Tl. Rohstoff in 10—30 Min. (Patentbl. **18.** 321. DRP. 92079. 2/12. 94.)

F. Poirier, Charlottenburg, *Kohlensäurepatrone zur Abspundung der Biere mittels flüssiger Kohlensäure.* Bei Spundung des Lagerfasses wird in das Bier ein hohler, eiserner Spund eingetrieben, in welchen die mit fl. Kohlens. gefüllte, am unteren Ende mit einem von aufsen zu bethätigenden Ventil versehen Patrone eingeschraubt ist. (Patentbl. **18.** 371. DRP. 91805. 3/11. 95.)

August Willert, Berlin, *Apparat zum Auslaugen und Auspressen von Hopfen.* (DRP. 91117. 22/12. 94.)

Marcus Laub, Harbutowice, Galizien, *Apparat zum Regenerieren und Züchten von Hefe.* (DRP. 91140. 2/6. 96.)

Ludwig Rössler, Aibling, *Malz-Entkeim- und -Putzmaschine.* (DRP. 91808. 28/7. 96.)

Zucker. **Fr. Dehne**, Halberstadt, *Apparat zur Ausübung des durch das Patent Nr. 88800 geschützten Verfahrens* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 804) *zur Erhöhung der Keimungsenergie von Rübenkernen.* In einem mit Einlauftrichter versehenen Gehäuse befinden sich zwei nach entgegengesetzter Richtung schräg gelagerte Trommeln mit hohlen Wellen, welch' letzteren die mit Dampf gemischten Gase, schweflige S., Chlor durch Düsen zugeführt werden, und aus denen sie sich dann durch Öffnungen in den Wellen vollkommen gleichmäfsig auf die Rübenkerne in der Trommel verteilen. (Patentbl. **18**. 382. DRP. 92087. 18/10. 96.)

Georg Ranson, Phalempin, Frankreich, *Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch Wasserstoffsuperoxyd unter Mitbenutzung von Kohle.* Man setzt zu dem Zuckersaft bei einer Konzentration von 25° Bé. 1—2% Kohlepulver u. darauf 1—5% durch Kalkw. neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd des Handels, überläfst den Saft 5—6 Stdn. sich selbst, wobei sich eine langsame Oxydation vollzieht, erhitzt ihn auf 80—90° u. filtriert ihn durch Leinwand, um die Kohle wieder abzuscheiden. Infolge dieses Verf. soll sich auch die Klebrigkeit des Zuckersaftes verringern und dadurch das Auskrystallisieren des Zuckers begünstigt werden. (Patentbl. **18**. 392. DRP. 91904. 20/5. 96.)

Augustin de Malander, Gand in Belgien, *Schleuder mit Vorrichtung zu gesondertem Auffangen der Abläufe.* Beim Schleudern u. Decken von Zuckerkrystallen ist es zweckmäfsig, den Sirup, welcher von den rohen Krystallen abfliefst, um die zum Decken dienenden Sirupe getrennt aufzufangen, und um diese Trennung möglichst scharf durchzuführen, die nur langsam fliefsenden, zähfl. Sirupe möglichst schnell zum Abfliefsen zu bringen. Zu diesem Zweck wird die Schleudertrommel mit einem konischen Mantel umgeben, welcher bis dicht auf den ringsum verbreiterten Boden der Trommel reicht, so dafs nur ein schmaler Schlitz zwischen beiden bleibt. Vor diesem Schlitz sind drei übereinanderliegende ringförmige Auffangrinnen angebracht, welche angehoben werden können, so dafs jede Rinne vor den Schlitz gebracht werden kann. Die Sirupe werden dann beim Schleudern sofort durch den Schlitz in eine der drei Rinnen abgeschleudert, aus welchen sie in die Auffanggefäfse abfliefsen. (Patentbl. **18**. 318. DRP. 90912. 8/4. 96.)

Photographie u. Reproduktion. **James Booker Blakemore Wellington**, Elstree, Herts, England, *Verfahren zur Herstellung von abziehbarem Negativpapier.* Um bei der Herstellung von abziehbarem Negativpapier eine leichte Lösbarkeit der Bildschicht ohne Anwendung heifser Bäder oder anderer Lösungsmittel zu bewirken, wird das als Träger des Bildhäutchens dienende Papier vor dem Auftragen der Gelatine mit einem Überzuge von sprödem Harz versehen. (Patentbl. **18**. 332. DRP. 91518. 23/11. 95.)

Theodor Löhler und **Paul Müller**, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Glasradierplatten.* Durch gleichmäfsige Belichtung einer Jodsilbercollodiumplatte u. darauf folgende Behandlung mit einem Eisenentwickler und Bleichung mit Quecksilberchloridlsg. wird eine weifse Schicht erzeugt, die event. noch durch Überzug mit Eiweifs oder Gummi arabicum widerstandsfähiger gemacht werden kann. Auf dieser weifsen Schicht wird die Radierung in bekannter Weise ausgeführt und die Platte dann erst, durch Behandlung mit Ammoniak, geschwärzt, um sie kopierfähig zu machen. (Patentbl. **18**. 405. DRP. 92248. 30/4. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 16. Aug. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 10. 8. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Elbs, *Über die Beziehungen der Elektrochemie zur organischen Chemie.* Es werden in kurzen Zügen die Geschichte der Elektrochemie und die hauptsächlichsten Arbeiten auf diesem Gebiete, soweit sie die organische Chemie berühren, besprochen. Ihre Bedeutung für die organische Chemie in wissenschaftlicher, wie technischer Beziehung ist darnach zur Zeit noch gering. (Z. f. Elektrochemie **4**. 81—89. 5/7.)
SCHMITZ-DUMONT.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Die Molekularrefraktion gelöster Salze und Säuren. Teil II.* (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 141—43. [17/6.*]. — C. **97**. II. 459.)
BODLÄNDER.

Holland Crompton, *Molekulardrehungen optisch aktiver Salze.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 88.) Aufser den Amyläthern der verschiedenen organischen SS. zeigen auch andere Derivate derselben aktiven Substanz analoges Verhalten. So haben von den Estern der aktiven Valerians. die des Äthyls, Propyls, Butyls und Amyls nahezu gleiche Molekulardrehung, während die Drehungen der freien S. und des Methyläthers verschieden sind. Auch bei der Äpfelsäure und der Glycerins. sind nur die Molekulardrehungen der Ester mit höheren Alkoholen nahezu gleich. Dafs die Molekulardrehung von Estern aus aktiven SS. und aktiven AA. nach WALDEN (Z. physik. Ch. **17**. 705; C. **95**. II. 746) eine additive Eigenschaft ist, spricht ebenfalls dagegen, dasselbe Verhalten bei wss. Lsgg. aktiver Salze auf elektrolytische Dissociation zurückzuführen. Als ferneren Beweis für seine Anschauungen führt der Vf. die Beobachtungen von FREUNDLER an (Ann. Chim. Phys. [7.] **3**. 433 bis 524; **4**. 235—71; C. **95**. I. 19. 532) über den Zusammenhang zwischen dem Drehungsvermögen von Estern in verschiedenen Lösungsmitteln und dem kryoskopischen und ebullioskopischen Verhalten dieser Lsgg. Die Dissociationshypothese ist nicht nur unnötig, sondern auch ungenügend, weil sie das analoge Verhalten von wss. Lsgg. von Elektrolyten u. von Lsgg. von Estern nicht zu deuten vermag. (J. Chem. Soc. London **71**. 946—51. August.)
BODLÄNDER.

Paul Dutoit und **E. Aston**, *Beziehungen zwischen der Polymerisation flüssiger Körper und ihrer dissociierenden Wirkung auf die Elektrolyten.* Vff. haben untersucht, ob zwischen der Polymerisation des Lösungsmittels und der elektrolytischen Dissociation nicht eine notwendige Beziehung besteht, derart, dafs letztere nur bei Anwendung polymerisierter Lösungsmittel erfolgt. Es wurde daher eine Reihe von elektrischen Leitfähigkeitsbestimmungen einer Anzahl von Lösungsmitteln, welche als polymerisierte Fll. betrachtet werden, unternommen. Vff. teilen in mehreren Tabellen die mit *Propionitril*, *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Methylpropylketon* und *Nitroäthan* erhaltenen Versuchsresultate mit. Durch dieselben wurde die obige Hypothese bisher vollkommen bestätigt. Beim Vergleich der Versuchsresultate mit den von KABLUKOFF (Z. physik. Ch. **4**. 429; C. **89**. II. 1013) konstatierten geringe Leitfähigkeiten von HCl in Ä., Bzl., Xylol und Hexan und mit den von Vffn. ermittelten Leitfähigkeiten von Lsgg. verschiedener Elektrolyten in Chlorbzl., Jodäthyl, Äthylen-

bromid und Amylacetat, Fll., welche nicht polymerisiert sind, kann man wohl auf eine allgemeine Beziehung zwischen Polymerisation des Lösungsmittels und seiner dissociierenden Wirkung schliefsen. Das Beispiel des Propionitrils beweist aufserdem, dafs das Lösungsmittel nicht notwendig ein hydroxylierter oder sauerstoffhaltiger Körper sein mufs, wie verschiedene Autoren anzunehmen scheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 240—43. [26/7.*] Genf. Lab. von GUYE.) HESSE.

Ernst Cohen, *Zur Erklärung der Abweichungen des Reaktionsverlaufes in Lösungen.* (Z. physik. Ch. **23**. 442—48. 23/7. Amsterdam. Universitätslaboratorium. — C. **97**. II. 460.) BODLÄNDER.

Alfred Edwin Tutton, *Zusammenhang zwischen dem krystallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Ein vergleichendes krystallographisches Studium der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 12.) 100 Tle. W. lösen bei 12° 115 Tle. Kaliumselenat, 159 Tle. Rubidiumselenat und 245 Tle. Cäsiumselenat. Bei den Sulfaten sind die entsprechenden Zahlen 10, 44 und 163. Verglichen wurden ferner folgende Eigenschaften der drei Selenate: Die morphologischen Winkel, die morphologischen Axenverhältnisse, der Habitus, die Spaltbarkeit, D., Molekularvolum, die Brechungsindizes, die Verhältnisse der Elastizitätsaxen, die Gröfse und das Zeichen der Doppelbrechung, die Winkel der optischen Axen, die Veränderung der optischen Konstanten u. der Interferenzfiguren mit der Temperatur und die molekularen optischen Konstanten. Für alle Konstanten nimmt das Rubidiumselenat eine Zwischenstellung zwischen dem Kalium- und dem Cäsiumsalz ein. In den Krystallwinkeln, den krystallographischen Axenverhältnissen u. den D. steht das Rubidiumsalz dem Cäsiumsalz näher als dem Kaliumsalz. $D^{20}{}_{4}$. ist für das Kaliumselenat 3,0657, für das Rubidiumselenat 3,8995 und für das Calciumselenat 4,4528. In bezug auf die Brechungsindizes und die Verhältnisse der optischen Elastizitätsaxen, namentlich aber für die auf molekulare Mengen bezogenen physikalischen Eigenschaften ist die Stellung des Rubidiumsalzes mehr in der Nähe des Kaliumsalzes. Es ist somit der Ersatz von Rubidium durch Cäsium von einer gröfseren Änderung in der Natur des Moleküls begleitet, als der Ersatz des Kaliums durch Rubidium. Drückt man die Änderung der Eigenschaften als Funktion der Änderung des Atomgewichtes des Alkalimetalls aus, so sind die Eigenschaften höheren Potenzen des Atomgewichtes proportional als der ersten. Einen weit geringeren Einflufs als eine Änderung der Alkalimetalle hat ein Ersatz von Schwefel durch Selen. Der Sinn der Änderung ist der gleiche, wie beim Ersatz des Alkalimetalls durch ein schwereres. Der Ersatz von Schwefel durch Selen hat einen um so geringeren Einflufs auf den krystallographischen Charakter, je höher das Atomgewicht des Alkalimetalls in dem Salze ist. (J. Chem. Soc. London **71**. 846—920. August.) BODLÄNDER.

Holland Crompton, *Die Theorie des osmotischen Drucks und die Hypothese der elektrolytischen Dissociation.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 87.) Nachdem der Vf. darauf aufmerksam gemacht worden ist, dafs der Molekularzustand des flüssigen Lösungsmittels in der ARRHENIUS'schen Formel für den osmotischen Druck gar keine Rolle spielt, modifiziert er in einer Anmerkung seine Darlegungen dahin, dafs nicht aus theoretischen Gründen, sondern wegen der besseren Übereinstimmung der dann erhaltenen Resultate mit der Erfahrung in der Formel von ARRHENIUS für N nicht die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels eingesetzt werden müsse, die sich aus dem Molekulargewicht des Lösungsmittels im gasförmigen Zustande berechnet, sondern die aus dem Molekulargewicht der Flüssigkeitsmoleküle berechnete Zahl. Für die vom Vf. aufgestellte Beziehung zwischen spezifischer

Schmelzwärme r, dem spezifischen Gewicht d, der absoluten Schmelztemperatur T, dem Associationsgrad der Flüssigkeitsmoleküle x und dem Associationsgrad der Moleküle des gesättigten Dampfes a:

$$\frac{r\,d}{T} = \text{konst.}\ \frac{x}{a}$$

giebt es aus den vorliegenden Beobachtungen Belege. Wenn x u. $a = 1$ sind, wird $\frac{r\,d}{T} = 0{,}1$. Die für monomolekulare Fll. gefundenen Zahlen variieren zwischen 0,065 und 0,142. Von den associierten Fll. hat W. für $\frac{r\,d}{T}$ den gröfsten Wert 0,293, Trichloressigs. den kleinsten Wert 0,042. Die Unregelmäfsigkeiten bei den Chloressigss. führt der Vf. auf unscharfen F. oder grolse Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur zurück. Auch für Elemente und anorganische Verbb. werden die Werte von $\frac{r\,d}{T}$ berechnet; sie variieren bei den Elementen zwischen 0,028 beim Phosphor u. 0,398 beim Gallium. Von den Verbb. haben die krystallwasserhaltigen Salze die gröfsten Werte bis 0,332, Bleibromid und Bleijodid mit 0,11 die kleinsten.

Auf Grund der vom Vf. modifizierten Formeln für den osmotischen Druck werden modifizierte Formeln für die Gefrierpunktserniedrigungen gegeben. Alle Abweichungen der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen von den normalen Werten lassen sich nach Ansicht des Vf.'s durch Association des Lösungsmittels oder des gel. Stoffes deuten. Insbesondere sei das abnorme Verhalten von Elektrolyten in wss. Lsg. vor allem auf die Association des W. u. die bei der Verdünnung allmählich abnehmenden Association der gel. Stoffe zurückzuführen. Die gelegentlich der Debatte in der Chemical Society von Pickering, Shields u. a. (s. S. 88) gemachten Einwände werden nicht berücksichtigt. Der Vf. glaubt, dafs die Gefrierpunktserniedrigung flüchtiger gel. Stoffe eine andere sein müsse, als die durch nicht flüchtige Substanzen verursachte. Es müsse in diesem Falle das Lösungsmittel zusammen mit gel. Stoff ausfrieren, weil sonst der Dampfdruck des festen Stoffes nicht dem der Lsg. beim Gefrierpunkt gleich sein könne. Die Zunahme der molekularen elektrischen Leitfähigkeit bei der Verdünnung läfst sich nach Ansicht des Vf.'s wie die Zunahme der molekularen Gefrierpunktserniedrigung darauf zurückführen, dafs komplexere gel. Moleküle bei der Verdünnung in einfache Moleküle zerfallen. Die Dielektrizitätskonstante K stehe zur Association x der Flüssigkeitsmoleküle und deren D. wahrscheinlich in der Beziehung $x = \sqrt[3]{\frac{K}{2{,}6\,D.}}$. Der Vf. giebt eine tabellarische Zusammenstellung der nach dieser Formel berechneten und beobachteten Werte von x, in der er eine gewisse Parallelität beider Reihen zu erkennen glaubt. (J. Chem. Soc. London **71**. 924—46. August.) Bodländer.

Holland Crompton, *Neutralisationswärmen von Säuren u. Basen in verdünnter wässeriger Lösung.* (J. Chem. Soc. London **71**. 951—56. August. — C. **97**. II. 88.) Bodländer.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Racemismus und Pseudoracemismus.* (J. Chem. Soc. London **71**. 989—1001. August. City and Guilds of London Inst. — C. **97**. II. 404.) Bodländer.

James Dewar und **J. A. Fleming**, *Über die Dielektrizitätskonstanten gewisser organischer Körper bei und unter der Temperatur der flüssigen Luft.* Es wurden die Dielektrizitätskonstanten bei Temperaturen von etwa —100 bis —200° untersucht. Bei Methylalkohol und Ameisens. konnten die Bestimmungen bei keiner höheren

Temperatur als —120° gemacht werden, weil hier die Substanz elektrische Leitfähigkeit zu zeigen begann. Die Leitfähigkeit tritt bei vielen Stoffen bei Temperaturerhöhung plötzlich und oft weit unterhalb des F. auf. Beim Schwefelkohlenstoff, Ricinusöl und Olivenöl konnten die Dielektrizitätskonstanten ohne Schwierigkeit von —200° bis +15° bestimmt werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft sind alle hier untersuchten organischen Verbb. vollkommene Isolatoren. Bei *Ameisensäure, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Chinolin, Tetraäthylammoniumhydroxyd* (in 10%ig. Lsg.) und *Carbolsäure* nehmen die bei Temperaturen über —100° hohen und sehr hohen Dielektrizitätskonstanten bei Abnahme der Temperatur bis auf einen für alle Substanzen nahezu gleichen Wert von 2,5 ab. Auch bei *Castoröl, Olivenöl, Schwefelkohlenstoff, Äther, Äthylnitrat, Schwefel in Schwefelkohlenstoff* und *Natriumäthylat* in absol. A. nehmen die Dielektrizitätskonstanten bei fallender Temperatur ab. Der die Dielektrizitätskonstante erhöhende Einfluſs der Gruppen CO, OH und COOH verschwindet also bei sehr niedriger Temperatur. Die folgende Tabelle ergiebt den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstanten bei gewöhnlicher und niedriger Temperatur mit dem Quadrat des Brechungsindex für Strahlen unendlicher Wellenlänge $(\mu_\infty)^2$, dem sie nach der Theorie von MAXWELL gleich sein sollte.

Substanz	Dielektrizitätskonstante bei 15°		Dielektrizitätskonstante bei —185°	$(\mu_\infty)^2$
Methylalkohol	34,0	(THWING)	3,13	—
Äthylalkohol	25,8	(NERNST)	3,11	1,831
Amylalkohol	16,0	„	2,14	1,951
Ameisensäure	62,0	(THWING)	2,41	—
Aceton	21,85	„	2,62	—
Äthyläther	4,25	(NERNST)	2,31	1,805
Castoröl	4,78	(HOPKINSON)	2,19	2,153
Olivenöl	3,16	„	2,18	2,131
Schwefelkohlenstoff	2,67	„	2,24	2,010
Anilin	7,51	(SMALE)	2,92	—
Carbolsäure	—		2,54	—
Äthylnitrat	17,72	(THWING)	2,73	—

(Proc. Royal Soc. London **61**. 358—67. 31/7.) BODLÄNDER.

James Dewar und **J. A. Fleming**, *Über die Dielektrizitätskonstanten von in Eis gelösten oder suspendierten Metalloxyden bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Die bei Temperaturen zwischen —200 und —100° angestellten Verss. hatten folgende Resultate. Die Ggw. von Cäsiumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Wismutoxyd, Aluminiumoxyd, fein verteiltem Schwefel und fein verteiltem Gold in Eis verändert dessen dielektrisches Verhalten bei der Temperatur der flüssigen Luft wenig oder gar nicht. Dagegen bewirkt die Ggw. der gleichen Mengen der Hydroxyde von Kalium, Natrium und Rubidium und der Oxyde von Kupfer, Eisen u. Blei eine sehr groſse Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Eises. Der Verlauf der Kurven dieser Konstanten bei wechselnder Temperatur ist ein solcher, daſs es wahrscheinlich wird, daſs bei noch tieferer Temperatur auch diese Hydroxyde u. Oxyde die Dielektrizitätskonstante des Eises nicht mehr beeinflussen. Das Kupferoxyd in Eis zeigt auch bei der niedrigsten Temperatur keine wesentliche Abnahme seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante; es ist möglich, daſs hier die Leitfähigkeit des Kupferoxyds störend wirkt. Groſsen Einfluſs hat das Mittel, in dem die Substanzen gelöst und suspendiert sind. Bei —185° hat die Dielektrizitätskonstante des Kupferoxyds in Eis den Wert 150, die des Bleioxyds in Eis den Wert 80. Dagegen ist die Dielektrizitätskonstante des

in Ammoniak gelösten Kupferoxyds bei —185° 2,2 und die des Bleioxyds in 5%ig. Kalilauge 170. Die Dielektrizitätskonstante der reinen 5%ig. Kalilauge ist bei —185° 134. (Proc. Royal Soc. London **61**. 368—79. 31/7.) BODLÄNDER.

J. A. Fleming und **James Dewar**, *Weitere Beobachtungen über die Dielektrizitätskonstanten gefrorener Elektrolyte bei und über der Temperatur der flüssigen Luft.* Nach dem Einfluſs auf die Dielektrizitätskonstante des W. lassen sich die Elektrolyte in drei Klassen teilen. Die Verbb. der ersten Klasse zeigen in 10—50%ig. Lsgg. bei der Temperatur der flüssigen Luft dieselbe Dielektrizitätskonstante 2—3, wie reines W. Es gehören hierher Natriumdicarbonat, Natriumdisulfat, Kaliumdichromat, Kaliumdicarbonat, Chlornatrium, Chlorbarium, Jodkalium, Natriumnitrit, Kaliumhydrosulfid und Cupricarbonat, also Haloide u. saure Salze. Die Elektrolyte der zweiten Klasse erhöhen die Dielektrizitätskonstante des W. von 2,5 auf 3—10; hierher gehören folgende stark sauerstoffhaltige Salze: Kaliumchromat, Natriumsulfat, Natriumchlorat, Kadmiumborowolframat, Natriumacetat, Kaliumaluminiumsulfat u. Bleinitrat. Die Salze der dritten Klasse erhöhen in 50%ig. Lsgg. die Dielektrizitätskonstante des W. bei der Temperatur der flüssigen Luft auf 30—70; es sind dies Natriumcarbonat, Natriumdiborat, Natriumthiosulfat, Natriumsilikat, Dinatriumphosphat und Ferrocyankalium. In allen Fällen hat das saure Salz eine niedrigere Dielektrizitätskonstante, als das entsprechende neutrale Salz. Mit Ausnahme vom Natriumcarbonat, Ferrocyankalium und Dinatriumphosphat haben die Temperaturkurven der untersuchten Salze solche Form, daſs man annehmen kann, daſs die Dielektrizitätskonstanten bei noch tieferer Temperatur mit denen des Eises zusammenfallen werden. — Der elektrische Widerstand der Lsgg. der Elektrolyte in W. nimmt bei sinkender Temperatur sehr schnell ab. Es tritt aber schon eine beträchtliche Leitfähigkeit bei Temperaturen auf, die weit unter dem F. liegen. So sind für Kaliumhydroxyd in 5%ig. alkoh. Lsg. die Widerstände in Megohms:

—187	—185,7	—183,9	—182,1	—181,5	—179,1	—178,5	—176,1	—175,2°
5000	1000	100	50	11	4	3	0,9	0,5.

Ähnlich verhalten sich Chlornatrium und Jodkalium in wss. Lsg. (Proc. Royal Soc. London **61**. 380—96. 31/7.) BODLÄNDER.

E. Paternò und **G. Ampola**, *Über die Maximalerniedrigung des Gefrierpunktes von Gemischen.* Es wurden Gemische von je zwei der folgenden Substanzen in mannigfachen zwischen 0 und 100% liegenden Verhältnissen hergestellt, und ihr Gefrierpunkt wurde ermittelt: *Benzol* mit p-Xylol, Phenol, Paraldehyd und Bromtoluol, *Bromtoluol* mit Bzl., p-Xylol, Phenol, Thymol, Äthylenbromid, Trimethylcarbinol, Veratrol und Äthylsuccinimid, *p-Xylol* mit Bzl., Bromtoluol, Äthylenbromid, Paraldehyd, Phenol, Veratrol, Essigs. und Äthylsuccinimid, *Phenol* mit Bzl., Bromtoluol, p-Xylol, Äthylenbromid, Diphenylmethan, Thymol, Trimethylcarbinol u. W., *Äthylenbromid* mit p-Xylol, Bromtoluol, Phenol und Paraldehyd, *Paraldehyd* mit Bzl., p-Xylol und Äthylenbromid, *Veratrol* mit p-Xylol und Bromtoluol, *Essigsäure* mit p-Xylol und Thymol, *Äthylsuccinimid* mit p-Xylol und Bromtoluol, *Diphenylmethan* mit Phenol, *Thymol* mit Bromtoluol, Phenol, Trimethylcarbinol und Essigs., *Trimethylcarbinol* mit Bromtoluol, Phenol und Thymol.

Die FF. der Gemische lagen in allen Fällen tiefer, als die FF. der Komponenten. Bemerkenswert ist die Kurve der FF. von Gemischen von Phenol und Trimethylcarbinol. Dieselbe zeigt fünf sehr ausgeprägte Minima bei Gemischen, die 82,90, 69,87, 37,88, 40,55 u. 20,86% Trimethylcarbinol enthalten. In den übrigen Mischungen tritt immer nur ein Minimum hervor. Die Zus. des Gemisches mit minimalem F. lieſs sich niemals durch eine einfache Formel ausdrücken. Viele Gemische zeigten

deutlich einen „zweiten Schmelzpunkt" der der eutektischen Mischung zukommt. Der minimale F. der Reihe lag in vielen Fällen etwas tiefer, als der Schmelzpunkt der eutektischen Mischung. Wiewohl die Vff. ihre Resultate nur als vorläufige hinstellen, glauben sie doch nicht, dafs diese Abnormität auf Versuchsfehler zurückzuführen sei. Die nach einer Formel von Ostwald berechneten Werte der minimalen FF. eines binären Gemisches stimmen mit den beobachteten Werten nicht überein. (Gaz. chim. ital. **27.** 481—536. 12/7.) Bodländer.

Giuseppe Bruni, *Über Kryohydrate.* Es wurden zur Prüfung von Folgerungen der Theorie die kryohydratischen Temperaturen mehrerer Salzpaare festgestellt. Die Methode bestand in der Unters. des F. des festen Kryohydrats. Für Mischungen von dem Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ mit überschüssigem Zinksulfat ergab sich der kryohydratische Punkt —6,6°, für Mischungen mit überschüssigem Kaliumsulfat —1,7°, für reines Doppelsalz —1,0°, für reines Kaliumsulfat —1,55° und für reines Zinksulfat —6,4°. Die kryohydratische Lsg. des reinen Doppelsalzes enthielt 9,8 Tle. wasserfreies Doppelsalz auf 100 Tle. W., die des reinen Zinksulfats 43,5 Tle. wasserfreien Zinksulfats und die des Kaliumsulfats 7,4 Teile. Es wurde ferner die kryohydratische Kurve für Lsgg. eines isomorphen Salzpaares untersucht. Als solches diente Magnesiumsulfat und Zinksulfat. Enthält die Lsg. in 100 Tln. Salzgemisch:

	100	69,5	58,8	37,5	19,6	0,0	Tle. $MgSO_4$,
so ist die kryohydratische Temperatur	—5,2	—5,5	—5,5	—6,0	—6,2	—6,4°.	

Es ergiebt sich also, dafs die kryohydratische Temperatur einer Lsg., die mit zwei vollkommen isomorphen Salzen im Gleichgewicht steht, kontinuierlich mit der Zus. des Salzgemisches variiert. Um auch für drei nicht isomorphe u. kein Doppelsalz bildende Substanzen das kryohydratische Verhalten festzustellen, wurden Lsgg. von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Kaliumsulfat untersucht.

Salze: A.	B.	C.	Kryohydratischer Punkt. Grade	Kryohydratische Konz. A.	B.	C.
KCl	—	—	—10,8	24,9	—	—
—	KNO_3	—	— 2,85	—	12,6	—
—	—	K_2SO_4	— 1,55	—	—	7,4
KCl	KNO_3	—	—11,5	24,5	4,5	—
KCl	—	K_2SO_4	—10,9	24,2	—	1,4
—	KNO_3	K_2SO_4	— 3,3	—	9,1	5,2
KCl	KNO_3	K_2SO_4	—11,55	24,5	4,5	1,3

Die Konzentration ist in Teilen Salz auf 100 Teile W. angegeben. Es ergiebt sich, dafs die kryohydratische Temperatur einer Lsg., die mit drei nicht isomorphen und keine Doppelsalze bildenden Salzen gesättigt ist, tiefer liegt, als die kryohydratische Temperatur einer Lsg., die nur mit einem oder mit zwei von diesen Salzen gesättigt ist. (Gaz. chim. ital. **27.** 537—61. Parma. 12/7.) Bodländer.

A. Ponsot, *Praezisionskryoskopie. Korrektion der Überschmelzung. Mittel, um eine gute kryoskopische Methode zu erkennen.* Zur Bestimmung der Korrektion für die Überschmelzung kann man drei Methoden anwenden. Nach der Methode von Raoult bestimmt man die E. einer Lsg. bei verschiedenen Graden der Überschmelzung und bestimmt daraus graphisch den Fehler *K*, welchen eine Überschmelzung von 1° hervorruft. *K* variiert mit der Konzentration der Lsg. und der Natur des

gel. Stoffes. Nach der zweiten Methode dekantiert man den flüssig gebliebenen Anteil vom Eise ab und bestimmt seine Konzentration direkt. Nach der dritten Methode berechnet man die Menge des ausgeschiedenen Eises kalorimetrisch aus der Temperaturerhöhung bei der Eisbildung. Man mufs aber für diesen Zweck den Wasserwert *M* des Thermometers, des Rührers und der Gefäfswände kennen. Nach einer vom Vf. angegebenen Methode erhält man einen mittleren Wert für *M*, wenn man nach der zweiten Methode die Konzentration des flüssig gebliebenen Anteils bestimmt und daraus und aus der Konzentration der angewandten Lsg. die Menge des ausgeschiedenen Eises berechnet. Aus der Menge des Eises und der Temperatursteigerung bei der Eisbildung kann man den Wasserwert des Thermometers, des Rührers und der Gefäfswände, vermehrt um den Einflufs der Reibung beim Rühren und der Strahlung von aufsen, für jeden Grad Überschmelzung berechnen. Kennt man einmal den mittleren Wert von *M*, so kann man nach einer vom Vf. gegebenen Formel daraus die Menge des Eises und somit die Konzentration des flüssig gebliebenen Anteils bestimmen, wenn man immer unter annähernd gleichen Bedingungen arbeitet.

Um die Genauigkeit einer kryoskopischen Methode zu erkennen, bestimmt man auf die angegebene Weise Werte von *M* bei verschiedenen Konzentrationen, die dann immer nahezu gleich sein müssen. Bei denselben Konzentrationen bestimmt man auch nach der ersten Methode die Werte von *K* und kann aus ihnen Werte von *M* berechnen. Wenn die Methode gut ist, müssen die auf dem einen oder anderen Wege bestimmten Werte *M* nahe gleich sein; zeigt sich eine regelmäfsige Abweichung zwischen beiden Reihen, so enthält die Methode einen systematischen Fehler. Diese Prüfungsmethode ist sehr genau, weil *M* bei kleinen Abweichungen von *K* sehr stark variiert. Dem Vf. erscheint seine Methode mit Herstellung einer Eisschicht, Ausschlufs der Strahlung, mäfsigem Rühren und grofser Eisoberfläche am genauesten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 741—44. 5/8.) Bodländer.

Paul Sabatier, *Thermochemische Bestimmungen bezüglich der Kupferverbindungen.* Vf. teilt eine Reihe thermochemischer Daten, nämlich die Lösungswärme des Kupferoxyds in HNO_3, HCl, HBr und H_2SO_4, die Hydratationswärmen des Kupferoxyds, die Hydratationswärme des neutralen und die Bildungswärme des basischen Nitrats, ferner die Bildungswärmen des basischen Tetrakupfersulfats und des basischen Bromids mit. Es ergiebt sich aus den erhaltenen Resultaten, dafs bei der B. der basischen Kupfersalze aus den kryst. Salzen und dem festen Oxyd beträchtliche Wärmeentwicklungen stattfinden. Besonders beim Nitrat, Bromid und Chlorid bilden sich an Stelle des Oxyds bei der Fällung desselben aus Kupferlsgg. sehr beständige Verbb. Beim Sulfat ist die Wärmeentw. kleiner, was mit der Thatsache, dafs man basische, weniger oxydreiche Verbb. in diesem Falle erhalten kann, übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 301—5. [2/8.*].) Hesse.

Organische Chemie.

H. Hedström, *Krystallform einiger Hydroxylaminderivate.* Der Auszug aus Kjellin u. Kuylenstjerna's Abhandlung berichtet über folgende Verbb.: *Diäthyloxythioharnstoff*, $(C_2H_5)(OH)N—CS—N·H·C_2H_5$, F. 81°. Dargestellt aus Äthylisocyanat u. Äthylhydroxylamin. Krystallisiert aus Bzl. monoklin mit 2,8676 : 1 : 0,8809, a c = 86° 5′. Kleine, glänzende, farblose, nach {100} tafelförmige, nach {001} deutlich spaltbare Krystalle mit {100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}. — *Allylmethyloxythioharnstoff*, $(CH_3)(OH)N—CS—N·H·C_3H_5$, F. 54—55°. Darst. analog wie beim vorigen. Monoklin aus Bzl., 0,602 64 : 1 : ?, a c = 74° 8′. Farblose, glänzende, prismatische Krystalle

mit {100}, {010}, {001}, {110}. (Öfvers. Vet.-Akad. Förh. **1895**. 121; Z. Krystall. **28**. 513. Ref. Bäckström.) Hazard.

P. J. Holmquist, *Krystallform des (1)-Phenyl-(3)-paraoxyphenyl-(5)-cyantriazols*. Die Verb. $C_{15}H_{10}N_4O$ krystallisiert monoklin mit 0,509 50 : 1 : 0,600 73, a c = 69° 12′. Deutliche Spaltbarkeit nicht vorhanden, beobachtet {110}, {011}, {010}. (Öfvers. Vet.-Akad. Förh. **1895**. 337; Z. Krystall. **28**. 514. Ref. Bäckström.) Hazard.

Thomas Gray, *Die isomeren Dibromäthylene*. (J. Chem. Soc. London **71**. 1023 bis 1030. August. — C. **97**. II. 257.) Bodländer.

K. W. Charitschkoff, *Über die Schwefelverbindungen des Benzins von Grosny*. Die niedrig sd. Fraktionen des Erdöles von Grosny erinnern ihrem unangenehmen Geruche nach sowohl wie ihrem S-Gehalt (0,016—0,08%) an die Vorkommen von Ohio. Die Fraktionen bis Kp. 90° ergeben mit $HgCl_2$ pulverige Ndd., die in ihrer Zus. nach (Hg 60,22—63,56% und 7,54—8,5% S) den Thioätherverbb. $HgCl_2 \cdot R_2S$ nahekommen, jedoch in A. swl. sind und beim Erwärmen mit HCl zers. werden. — Die Fraktionen Kp. über 130° enthalten keinerlei mit $HgCl_2$ fällbare Verbb. — Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs in dem Grosnyer Benzin die Thioverbb. in schwankenden Verhältnissen enthalten sind, u. daſs dieselben teils zu den ungesättigten Thioäthern, hauptsächlich aber zu den Verbb. der Naphtenreihe, mit geringer Beimengung von Thioalkylen, gehören. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 366. Sitzungsbericht. [24/5.*] Petersburg.) Pinkus.

Richard S. Curtiss, *Über einige Malonsäurederivate*. Bei der Einw. von Ammoniak auf Haloidderivate des Malonsäureesters wird die Carboxäthylgruppe eher durch die Gruppe $CONH_2$ ersetzt, als die Rk. des Ammoniaks mit dem Brom erfolgt, so daſs zunächst Verbb. wie Chlormalonamid, $ClHC(CONH_2)_2$, und Dichlormalonamid, $CCl_2(CONH_2)_2$, entstehen (vergl. Conrad und Brückner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2994; C. **92**. I. 13). Der Vf. versuchte die Einw. einer schwächeren Base, des Anilins, auf Brommalonsäureester, und es gelang dabei in der That, zunächst das Brom zu verdrängen. Bei der Behandlung von Brommalonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molekülen Anilin entstand bromwasserstoffsaures Anilin und *Anilidomalonsäureäthylester*, $C_6H_5NH—CH(CO_2C_2H_5)_2$, grünlich weiſse, groſse, monokline Krystalle von bitterem Geschmack, F. 44—45°, ll. in CS_2, A., Ä., Bzl. und Chlf., zl. in Lg., unl. in W. und verd. Salzs., l. in Kalilauge. In äth. Lsg. bewirkt Chlorwasserstoffgas einen Nd. einer farblosen, in viel Ä. l. krystallinischen Verb. Aus alkoh. Lsg. fällt Natriumäthylat ein Natriumsalz. Brom wird in Chloroformlsg. unter geringer B. von HBr aufgenommen. Der Anilidomalonsäureester wird durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd bei 95—100° in Lg. zu *Dianilidomalonsäureäthylester* oxydiert; $(C_6H_5NH)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, Rosetten weiſser, seidenartiger Nadeln, F. 117—118°, unter geringer Zersetzung flüchtig. Dieselbe Verb. wurde auch durch die Einw. von 5 Mol. Anilin auf Dibrommalonsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Sie ist ll. in Ä., Aceton, Anilin, Kohlenstofftetrachlorid und Essigäther, zl. in A., wl. in Lg., l. in konz. Salzs., wird durch Kalilauge nicht leicht verseift, giebt mit Natriumalkoholat aus alkoh. Lsg. ein Natriumsalz. Durch Quecksilberoxyd wird die Verb. nicht oxydiert, beim Erhitzen mit Anilin auf 100—120°, giebt sie kein Dianilidomalonanilid.

Es wurde die Einw. von Natriumäthylat auf Dibrommalonsäureester in der Absicht untersucht, dabei Diäthoxymalonsäureäthylester zu erhalten. Es entstehen dabei immer mehrere Verbb.; die beste Ausbeute erhält man, wenn man 95,8 g des Esters in 30 ccm A. zu einer Lsg. von 13,8 g (2 Atomen) Natrium in 225 ccm A. tropfen läſst. Die Temperatur erhält sich auf 48—50°. Es findet eine schwache Entwicklung von Kohlens. statt. Neben dem Diäthoxymalonsäureester bildet sich

viel Natriumcarbonat und Äthylcarbonat. Läfst man die Lsg. des Natriumäthylats zur Lsg. des Dibrommalonsäureesters tropfen, so entsteht viel Natriumcarbonat, etwas Äthylcarbonat und eine gewisse Menge Acetylentetracarbonsäureester, aber kein Diäthoxymalonsäureester. Die unter den günstigsten Bedingungen erhaltene Ausbeute an diesem Ester ist gröfser als die von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 487 bis 491; C. **97**. I. 740) angegebene. Bei den Rkk. tritt auch immer eine gewisse Menge von bromierten Methanderivaten, wahrscheinlich Bromoform, auf, die beim Kochen mit Anilin und Ätzkali einen Geruch nach Phenylisocyanid entwickeln. Infolge von Verseifung der Ester finden sich unter den Reaktionsprodd. auch SS. Der *Diäthoxymalonsäureäthylester*, $(C_2H_5O)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein dickes, farbloses Öl, welches beim Kühlen rhombische Prismen, bei der Krystallisation aus A. durchsichtige Tafeln giebt; F. 43—44°, Kp. 225° unter geringer Zers., ll. in A., Bzl., Chlf., Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Anilin, wl. in Lg., reduziert ammoniakalisches Silbernitrat beim langen Kochen in alkoh. Lsg.; durch k. alkoh. Natriumäthylat wird ein Natriumsalz gefällt. Das *Äthylcarbonat*, $CO(C_2H_5O)_2$, hat Kp. 127—129°. Der *Acetylentetracarbonsäureester*, $(C_2H_5O_2C)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, bildet farblose, monokline Prismen, F. 56—57°. (Amer. Chem. J. **19**. 691—701. Aug. Chicago.) BODL.

A. Purgotti, *Bemerkung zu der Arbeit: „Einwirkung des Hydrazodicarbonamids auf Hydrazinsulfat“* (S. 264). Vf. bemerkt, dafs sein *p-Urazin* identisch ist mit dem *Bishydrazicarbonyl oder Diharnstoff* von CURTIUS, welches durch Einw. von Hydrazicarbonester auf Hydrazinhydrat erhalten wurde (J. pr. Chem. **52**. 454; C. **96**. I. 206). Diese Arbeit von CURTIUS war der Aufmerksamkeit des Vfs. bis jetzt entgangen; deshalb ist ein Citat derselben unterblieben, was hierdurch nachgeholt wird. (Briefliche Mitteilung. Perugia 15/8.) ARENDT.

John A. Widtsoe, *Über die Oxime der Mukophenoxychlorsäure und Mukophenoxybromsäure. Mit einer Einleitung von* **Henry B. Hill**. Mukochlors. und Mukobroms. geben mit Hodroxylamin Oxime von normalem Charakter, woraus sich für sie die Konstitution I. und II. ergiebt. Da die Bromanhydride dieser SS. leicht zu substituierten Krotolaktonen reduziert werden, wird für dieselben SS. die Konstitution III. und IV. wahrscheinlich.

I. II. III. IV.

Zwischen beiden Formen hofften HILL und CORNELISON (Amer. Chem. J. **16**. 188. 277; C. **94**. I. 858. 953) bei Unters. der Methylester einen Unterschied zu finden, da zu erwarten war, dafs nur Ester der ersten Form leicht mit Hydroxylamin reagieren würden. Es ergab sich aber, dafs die Ester mit Hydroxylamin nicht reagieren. Die Vff. haben deshalb andere SS. dieser Reihe, die Mukophenoxybroms. u. Mukophenoxychlors. untersucht. Deren Methylester werden, ebenso wie die freien SS., leicht in Oxime verwandelt. Wie der Unterschied gegenüber den Methylestern der Mukobroms. zu deuten ist, ist unbekannt. Jedenfalls enthalten die Ester der Mukophenoxyss. die Aldehydgruppe.

Mukophenoxybromoxim wurde nach den Vorschriften von HILL u. CORNELISON aber unter Verwendung von weit weniger Methylalkohol dargest. u. in das amorphe Silbersalz $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_2Ag$ übergeführt. Letzteres giebt mit Jodmethyl leicht den *Methylester des Mukophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_2CH_3$, der durch Einw. von Methylalkohol auf das Oxim direkt nicht erhalten werden kann. Der Ester

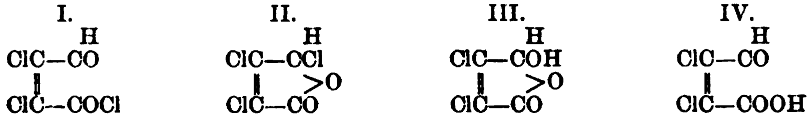
schm. bei 150—165° oder 168—170°, je nach der Art der Erhitzung, ist unl. in W., CS_2 und Lg., wl. in Ä., Methylalkohol und Chlf., zl. in h. Aceton, Eg., Bzl. und Toluol. Bei Behandlung mit HCl in alkoh. Lsg. oder in einem Gemisch von Eg. und Essigsäureanhydrid geht der Ester in Mukophenoxybromoximanhydrid über. Phenoxybrommaleïnimid entsteht beim Kochen des Esters mit A. und etwas HCl. *Mukophenoxybromsäuremethylester*, $C_4H(OC_6H_5)BrO_2CH_3$, entsteht aus dem Silbersalz der S. durch Behandlung mit Jodmethyl; Nadeln, F. 75—76°, ll. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl., Toluol oder Eg., wl. in k. Lg., leichter l. in h. Lg., wird am Licht zers. Mit salzsaurem Hydroxylamin giebt der Ester leicht denselben Methylester des Mukophenoxybromoxims, der aus dem Silbersalz des Mukophenoxybromoxims dargestellt worden ist. Der *Äthylester des Mukophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_2C_2H_5$, läfst sich leicht durch Erhitzen des Oxims mit A. und etwas HCl darstellen; flache, seidenartige Nadeln, F. 122—124°, ll. in A., zl. in Chlf., Bzl., Toluol, Eg., wl. in sd. Lg. *Mukophenoxybromoximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, wird aus dem Mukophenoxybromoxim durch Einw. von HCl auf die alkoh. oder die mit Essigsäureanhydrid versetzte Eisessiglsg. erhalten, schm. bei schneller Erhitzung bei 124—126°, bei langsamer bei 121°, perlmutterglänzende, weifse Schüppchen, unl. in W., wl. in Chlf. und CS_2, ll. in Methylalkohol und Essigs. Aus dem Anhydrid erhält man durch Behandlung der Lsg. in A. mit HCl und Zusatz von W. das *Phenoxybrommaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, grofse, farblose Tafeln, F. 144—145° oder 148—150°, ll. in Aceton oder Eg., wl. in Chlf., fast unl. in Lg. oder CS_2. Aus den Lsgg. in Alkalien wird die Verb. nach kurzer Zeit unverändert wieder gefällt, während nach längerem Stehen der alkal Lsg. durch SS. Phenoxybrommaleïns. ausgeschieden wird. Stellt man das Imid durch Kochen des Oxims mit Methylalkohol und etwas HCl dar, so fällt es durch W. in Form einer Methylalkoholverb., $C_4H(OC_6H_5)Br.NO_2.CH_3OH$, die aus Benzol unverändert in langen Nadeln krystallisiert, durch W. aber gespalten wird. Man erhält die Molekularverb. auch durch Kochen des Imids mit Methylalkohol und HCl. Das Silbersalz des Imids, $C_4(OC_6H_5)BrNO_2Ag$, bildet gelbliche, körnige Krystalle.

Der *Methylester des Mukophenoxychloroxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)ClNO_3CH_3$, kann nicht direkt aus dem Oxim und Methylalkohol, wohl aber aus dem Silbersalz des Oxims und Jodmethyl gewonnen werden. Lange, seidenartige Nadeln, F. 156—160° oder 162—166°, unl. in W., wl. in CS_2 und Chlf., ll. in h. Bzl. und Toluol. *Mukophenoxychlorsäuremethyläther*, $C_4H(OC_6H_5)ClO_2CH_3$, entsteht aus dem Silbersalz der S. u. Jodmethyl, Nadeln, F. 59°, ll. in organischen Fll. Er reagiert leicht mit Hydroxylamin unter B. desselben Mukophenoxychloroximesters, der aus dem Silbersalz des Oxims dargest. worden ist. Aus dem Mukophenoxychloroxim erhält man durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. oder in die mit Essigsäureanhydrid versetzte Eisessiglsg. das *Mukophenoxychloroximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, grofse, biegsame, glänzende Tafeln, F. 96—98°, ll. in Chlf., Bzl., Toluol oder Eg., wl. in CS_2. In h. W. ist es ll. und aus der Lsg. scheidet sich beim Abkühlen *Phenoxychlormaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, aus. Das Imid entsteht auch durch Sättigen einer konz. alkoh. Lsg. des Oxims mit HCl und mehrtägiges Stehenlassen; Nadeln, F. 118—119°, wl. in k. W., ll., in h. W. und in A., Ä., Chlf., Bzl., Toluol und Eg., wl. in CS_2, fast unl. in Lg. Das Imid giebt auch eine Verb. mit Methylalkohol. Beim längeren Kochen der wss. Lsg. entsteht das saure Ammoniumsalz der Phenoxychlormaleïns. Aus den Lsgg. in Natronlauge wird das Imid unverändert gefällt wenn man sofort ansäuert. (Amer. Chem. J. **19**. 627—42. Aug. Harvard College.)

Bodländer.

Frederic L. Dunlap, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf Mukochlorylchlorid, Mukobromylbromid und die entsprechenden Säuren. Mit einer Einleitung von* **Henry B. Hill**. Um zu prüfen, ob Mukobromsäurechlorid u. Muko-

bromsäureamid Oxylaktone seien, wurde ihr Verhalten gegen Bzl. und Aluminiumchlorid untersucht. Hätte das Säurechlorid die Formel I., so müfste es ein Aldehydphenylketon geben, während es eine Dichlordiphenylkrotons. geben müfste, wenn seine Konstitution der Formel II. entspräche.



Ebenso müfste auch die Mukochlors. Dichlordiphenylkrotons. geben, wenn sie ein Oxylakton der Formel III. wäre, dagegen kein solches Prod., wenn sie eine Aldehyds., Formel IV., wäre. In der That entsteht aus dem Mukochlorylchlorid und der Mukochlors. Dichlordiphenylkrotons. und ebenso aus der Mukobroms. Dibromdiphenylkrotons. Da es unwahrscheinlich ist, dafs die Aldehydgruppe zuerst unter Addition von Bzl. angegriffen wird, und kein Fall vorliegt, bei dem eine solche Addition notwendig angenommen werden müfste, so ist der Schlufs ziemlich sicher, dafs die Mukochlors. und ihr Chloranhydrid die Laktonstruktur haben.

Mukochlors. wurde aus Brenzschleims. durch Zusatz ihres Gemisches mit Braunstein zu Salzs., D. 1,18, dargestellt und durch Erwärmung mit Phosphorpentachlorid in *Mukochlorylchlorid*, $C_4HCl_3O_2$, Kp_{15}. 100—101°, verwandelt. Zur Darstellung von *Dichlordiphenylkrotonsäure*, $C_4H_2Cl_2(C_6H_5)_2O_2$, wurde Mukochlorylchlorid oder Mukochlors. in der vierfachen Menge Bzl. gel., die Lsg. wurde mit dem doppelten Volum CS_2 verd. u. mit Aluminiumchlorid erwärmt. Die S. bildet kurze, farblose Prismen, F. 152°, unl. in W., ll. in Ä. und Aceton, l. in A. und Chlf., zl. in k., ll. in h. Bzl. und CS_2. Beim Erhitzen der alkal. Lsgg. scheidet sich ein farbloses Öl aus. Das Bariumsalz, $Ba(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$, bildet kleine Nadeln und ist auch in h. W. swl. Gleiches gilt für das Calciumsalz, $Ca(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$. Durch Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. wird die S. zu Diphenylessigs., $C_{14}H_{12}O_2$, F. 144—145°, oxydiert. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine in Prismen krystallisierende S., $C_{16}H_{16}O_2$, die mit Brom kein Additionsprod. bildet und deshalb kein Derivat der Krotons., sondern γ-Diphenylbutters. ist. Sie ist ll. in A., Ä., Bzl., CS_2 und Eg., zl. in Chlf., unl. in W., F. 106°. Das Silbersalz, $AgC_{16}H_{15}O_2$, ist amorph und unlösl. in W.

In analoger Weise wurde *Dibromdiphenylkrotonsäure*, $C_4H_2Br_2(C_6H_5)_2O_2$, aus Mukobroms. dargestellt; dagegen gelang es nicht, die S. aus Mukobromylbromid zu erhalten. Die S. bildet zugespitzte Prismen, F. 145—147°, ist unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und CS_2, zl. in k. Bzl. und Lg. Das Bariumsalz, $Ba(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$, ist swl., selbst in h. W. Das Calciumsalz, $Ca(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$, bildet kleine Nadeln und ist swl. in h. W. Das Silbersalz, $AgC_{16}H_{11}Br_2O_2$, ist amorph. *Dibromdiphenylkrotonsäuremethyläther*, $C_{16}H_{11}Br_2O_2CH_3$, wurde durch Erhitzen einer Lsg. der S. in Methylalkohol mit Schwefels. dargestellt; vierseitige Pyramiden, F. 79 bis 80°, ll. in Ä., Chlf., Bzl. und CS_2, wl. in Lg. Durch Permanganat wird Dibromdiphenylkrotons. zu Diphenylessigs. oxydiert, durch Natriumamalgam zu γ-Diphenylbutters. reduziert. Aus k. Lsg. in Alkalien wird Dibromdiphenylkrotons. unverändert gefällt. Erwärmt man aber die alkal. Lsgg., so scheidet sich ein farbloses Öl aus, welches mit Brom *Diphenylbromallylendibromid*, $C_{15}H_{11}Br_3$, giebt; F. 117—130° unter Zers., grofse, schiefe Prismen, ll. in Bzl., Chlf. und CS_2, ll. in h., wl. in k. A., giebt mit konz. Schwefels. dunkelgrüne Färbung. (Amer. Chem. J. **19**. 641—49. Harvard College. August.) Bodländer.

A. Pospjechoff, *Die Einwirkung einer Mischung von Zink und α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd* in molekularen Verhältnissen der Bestandteile führt

nach zehntägigem Stehen zur B. eines *Esters* der *α-Methyl-β-isopropyläthylenmilchsäure*, aus welchem durch Verseifung die *freie Säure* $(CH_3)_2$·CH·CHOH·CH(CH_3)·COOH als dicker Sirup in einer Ausbeute von ca. 41% erhalten werden kann. Das *Ca-Salz* krystallisiert in Warzen; das Pb-Salz ist in W. swl. Bei Einw. von H_2SO_4 zerfällt die Oxys. hauptsächlich zu *Heptolakton*, $(CH_3)_2$·C·CH$_2$·CH(CH_3)·CO (C und CO durch O verbunden), und dann zu *α-Methyl-β-isopropylakrylsäure*, $(CH_3)_2$: CH·CH : C(CH_3)·CO_2H. — Das Lakton krystallisiert in tafelförmigen Krystallmassen, F. 50—51°; in W. ll. Sein Ba-Salz zers. sich bei 90—95°. — Die ungesättigte S. ist eine sirupöse Fl., flüchtig, in W. swl. u. absorbiert Br nur langsam; ihr Ca-Salz krystallisiert körnig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 372. Sitzungsberichte. [25/5.*] Petersburg.) PINKUS.

Henry B. Hill u. **Eugene T. Allen**, *Über gewisse Derivate von Brommaleïn- und Chlormaleïnsäurealdehyden.* LIMPRICHT erhielt durch die Einw. von wss. Brom auf Brenzschleims. eine Verb. $C_4H_4O_3$, die er für das Halbaldehyd von Fumars. hielt (LIEBIG's Ann. **165**. 287. [1873]). Den Vff. gelang es bei Wiederholung der Verss. nicht, die Verb. in krystallisierter Form zu gewinnen. Dagegen wurde bei Behandlung mit Hydroxylaminhydrochlorid aus dem Reaktionsprod. eine kleine Menge Oxim eines bromhaltigen Säurealdehyds erhalten. Diese Verb. konnte in gröſserer Menge gewonnen werden, wenn Brenzschleims. nicht mit 2, sondern mit 3 Mol. Brom in wss. Suspension behandelt wurde:

$$C_5H_4O_3 + 3Br_2 + 2H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 5HBr.$$

2 Mol. Brom werden schnell, das dritte wird sehr viel langsamer aufgenommen. Aus der Lsg. des Prod. in W. wird durch Hydroxylaminchlorhydrat ($^1/_4$ der angewandten Brenzschleims.) ein Oxim ausgeschieden, das von beigemengter Mukobroms. und Mukobromoxim durch kurze Erwärmung mit W. getrennt wird. *Brommaleïnsäurealdoxim*, $C_4H_4BrNO_3$, bildet kleine, dicke, schief abgestumpfte Prismen, F. 143° unter Explosion, ist ll. in A. und Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., CS_2 und Lg., wl. in k., leichter l. in h. W. Beim Kochen mit W. wird das Oxim wenig angegriffen; durch Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf 110° wird es in das saure Ammoniumsalz der *Brommaleïnsäure*, $C_4H_3BrO_4$, F. 127—129°, verwandelt; das Bariumsalz der S. bildet kugelige Aggregate von Prismen der Formel $BaC_4HBrO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$. Es gelang nicht, die Brommaleïns. direkt aus dem Prod. der Behandlung von Brenzschleims. mit Brom abzuscheiden. Von dem Brommaleïnsäurealdoxim wurden dargestellt das Bariumsalz, $Ba(C_4H_3BrNO_3)_2 \cdot 4H_2O$, lange, glasige, spröde Nadeln, wl. in k., l. in h. W., das Bleisalz, $Pb(C_4H_3BrNO_3)_2$, dünne, glänzende Nadeln, wl. in k. W., das Silbersalz, $AgC_4H_3BrNO_3$, weiſse, mkr. Krystalle. Der *Methylester des Brommaleïnsäurealdoxims*, $C_4H_3BrNO_3 \cdot CH_3$, wurde durch Erwärmung der Lsg. des Aldoxims in Methylalkohol mit etwas konz. Schwefels. dargestellt. Farblose Nadeln, F. 152—153°, ll. in h. A., wl. in h. Bzl., ll. in Chlf., wl. in Ä., fast unl. in Lg. Brommaleïnsäurealdoxim l. sich in der Kälte in konz. Salzs., u. aus der Lsg. scheiden sich Krystalle des Anhydrids des Aldoxims aus. Konz. Bromwasserstoffs. bewirkt nicht die Umwandlung in das Anhydrid. Am besten erhält man das *Anhydrid des Brommaleïnsäurealdoxims*, $C_4H_2BrNO_2$, wenn man das Aldoxim in wenig konz. Schwefels. l. und die klare Lsg. unter Abkühlung in wenig k. W. gieſst. Dünne Nadeln, F. 82—83°, die bei vorsichtiger Erhitzung sublimieren, aber wenig über 83° in Brommaleïnimid übergehen; das Anhydrid l. sich langsam unter Zers. in Alkalicarbonatlsgg. — Dieselbe Methode der Anhydridbildung wurde auch zur Darst. des *Mukochloroximanhydrids*, $C_4HCl_2NO_2$, aus Mukochloroxim angewandt. Das Anhydrid krystallisiert aus CS_2 in Aggregaten dicker, schiefer Tafeln, F. 76—77°, ll. in A., Chlf. und Bzl., wl. in Ä. und k. CS_2, ll. in h. CS_2, fast unl. in k., leichter l. in h.

Lg. — Während aus Brommaleïnsäurealdoxim direkt *Brommaleïnimid*, $C_4H_2BrNO_2$, F. 149—150°, nicht gewonnen werden konnte, gelang dessen Darst. durch vorsichtige Erhitzung des Anhydrids des Oxims. Durch Einw. von Schwefels. bei 100° auf das Oxim konnte Brommaleïnimid nicht erhalten werden.

Bei der Behandlung von Brommaleïnsäurealdoxim mit konz. Bromwasserstoffs. entsteht nicht das Anhydrid, sondern es treten infolge von Spaltung auf: Bromammonium und Brommaleïns. und infolge von Addition beim längeren Stehen der Lsg. Dibrombernsteins. Dieselbe S. erhält man auch, wenn man in die Lsg. des Oxims in Eg. mit 20% Essigsäureanhydrid Bromwasserstoff einleitet. Leitet man Chlorwasserstoff ein, so entsteht *Chlorbrombernsteinsäure*, $C_4H_4BrClO_4$, durchsichtige, rechtwinkelig abgestumpfte Prismen, die sich bei 170°, ohne zu schm., zersetzen; l. in W. und A., weniger l. in Ä., wl. in Chlf. und Lg. Direkte Additionsprodukte des Oxims konnten nicht erhalten werden, wohl aber solche seines Methylesters. Beim Sättigen der Lsg. des Esters in Methylalkohol mit HCl entsteht der *Methylester des Chlorbrombernsteinsäurealdoxims*, $C_4H_4ClBrNO_3 \cdot CH_2$; lange, dünne, durchsichtige Prismen, F. 167—168°, l. in h. W., wird durch längeres Kochen mit W. zers. Bei Sättigung mit Bromwasserstoff entsteht der *Methylester des Dibrombernsteinsäurealdoxims*, $C_4H_4Br_2 \cdot NO_3 \cdot CH_2$, kleine, flache Prismen, F. 161—162°. Brommaleïnsäurealdoxim addiert auch Brom. Um die Addition hervorzurufen, mufs man die Rk. bei 75—80° u. bei Ausschlufs jeder Spur W. in Chlf. vornehmen. Es entsteht in guter Ausbeute *Tribrombernsteinsäurealdoxim*, $C_4H_4Br_3NO_3$, rechtwinkelige Tafeln, die an der Luft schnell trübe werden, zerfallen und unter Zers. zwischen 133 und 150° schm., unl. in Chlf.

Tribrombernsteinsäurealdoxim l. sich leicht in w. W., erleidet dabei aber Zers. Trägt man das Aldoxim allmählich unter beständigem Rühren in die 40-fache Menge W. von 40° ein, so bildet sich *Dibromakroleïnoxim*, $C_3H_3Br_2NO$, nach der Gleichung:

$$C_4H_4Br_3NO_3 = C_3H_3Br_2NO + CO_2 + HBr.$$

Das aus Lsg. krystallisierte Oxim bildet dünne Nadeln, F. 104°, während das aus W. krystallisierte Prod. einen etwas tieferen F. besitzt; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2 und h. W., swl. in k. W. und Lg., l. in Ätzalkalien, aber nicht in Alkalicarbonaten. Kocht man die wss. Lsg. des Dibromakroleïnoxims, so tritt Zers. ein, indem sich ein scharfer Geruch nach Akroleïn bemerkbar macht. Die Zers. des Oxims liefs sich am besten durch Erhitzen mit verd. Salzs. u. Dest. der Lsg. mit Wasserdampf bewirken. Im Rückstande der Lsg. nach Verjagung des akroleïnartigen Körpers blieben Hydroxylaminhydrochlorid und eine kleine Menge Dibrommaleïns. Aus dem Destillat, welches die Aldehydrkk. gab, fiel auf Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid wieder das Dibromakroleïnoxim, F. 104°. Der Aldehyd liefs sich aus der Lsg. nicht isolieren. Durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd wird der Aldehyd zu einer S. oxydiert, die nur in geringer Ausbeute gewonnen wurde. Die S. ist anscheinend identisch mit *α-β-Dibromakrylsäure*, bildet dicke Prismen, F. 83—84°, u. Salze, welche den Salzen dieser S. sehr ähnlich sind. Von Interesse ist es, dafs aus Tribrombernsteinsäurealdoxim eine Dibromakryls. erhalten wird, die der aus Tribrombernsteins. selbst erhaltenen isomer ist.

Während es nicht gelang, den Chlormaleïnsäurealdehyd selbst zu gewinnen, war es relativ leicht, sein Oxim darzustellen. Brenzschleims. wurde in konz. Salzs. suspendiert und unter Kühlung mit feingepulvertem Mangandioxyd versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lsg. filtriert, verdünnt und mit Ä. extrahiert. Der Rückstand der äth. Lsg., eine zähe, unkrystallisierbare M., wurde in das *Chlormaleïnsäurealdoxim*, $C_4H_4ClNO_3$, übergeführt, das dem Brommaleïnsäurealdoxim sehr ähnlich, aber noch etwas weniger l. in Lg. ist und bei 150° unter Zers. schmilzt. Beim Erhitzen mit W. auf 110° giebt es Chlormaleïns., F. 111°, deren Bariumsalz die Formel

$BaC_4HClO_4 \cdot 2H_2O$ besitzt. Durch Behandlung mit konz. Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur wird das Oxim in das *Chlormaleïnsäurealdoximanhydrid*, $C_4H_2ClNO_2$, übergeführt; glänzende, durchsichtige Schuppen, F. 58°, ll. in gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Lg. Durch Kochen der Lsg. des Oxims in Methylalkohol mit etwas konz. Schwefels. wurde der *Methylester des Chlormaleïnsäurealdoxims*, $C_4H_3ClNO_3 \cdot CH_3$, erhalten; dünne, verfilzte Nadeln, F. 130°, l. in h. W. und A. Sättigt man eine gut gekühlte Lsg. des Oxims in Methylalkohol mit Chlorwasserstoffgas und läfst die Lsg. einige Tage stehen, so bildet sich der *Methylester des Dichlorbernsteinsäurealdoxims*, $C_4H_4Cl_2NO_3 \cdot CH_3$, F. 135°, ll. in A. Durch Einw. von HBr auf die methylalkoh. Lsg. des Oxims entsteht eine bei 145° schm. Verb., die nicht näher untersucht, aber zweifellos der Methylester eines Bromchlorbernsteinsäurealdoxims und der oben beschriebenen Verb. isomer ist. (Amer. Chem. J. **19**. 650—67. August. Harvard College.) BODLÄNDER.

Jean Effront, *Über die Carubinose.* Der durch Einw. von Mineralss. auf Carubin entstehende Zucker reduziert FEHLING'sche Lsg. fast in gleicher Weise, wie Dextrose, unterscheidet sich von derselben aber durch das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = 24°$. Die Carubinose, $C_6H_{12}O_6$, ist eine sirupöse, nicht krystallisierbare Substanz, l. in W. und A., vergärt leicht mit Bierhefe. Das durch unvollständige Verzuckerung erhaltene oder schlecht mit A. erschöpfte Prod. liefert bei der Vergärung Substanzen mit geringerer Reduktionsfähigkeit u. einem doppelt so grofsen Drehungsvermögen, als die Carubinose. Diese bei der Umwandlung des Carubins in Carubinose entstehende Zwischenverb. ist eine weifse, amorphe, unvergärbare Substanz, l. in W., unl. in 95%igem A. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Carubinose entstehen zwei Verbb., welche durch Behandlung mit sd. absol. A. getrennt werden: das *Carubinosephenylhydrazon*, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, gelbliche Prismen, F. 183°, unl. in absol. A., wl. in k. W. und k. verd. A., l. in sd. verd. A., und das *Carubinoseosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, gelbe Nadeln, F. 198°, wl. in W. u. A. in der Kälte, sll. in w. A., fast unl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 309—11. [2/8.*] Brüssel. Gärungsinstitut.) HESSE.

P. Petit, *Verzuckerungsprodukte der Stärke durch Diastase.* Vf. veröffentlicht einige noch unvollständige Verss. über die Einwirkungsprodd. von Diastase auf Stärke. Bei Anwendung von 1%iger Diastase, welche bei 70° gefällt worden ist, wird nach passender Behandlung der Reaktionsprodd. ein *Dextrin* von der Zus. $(C_6H_{10}O_5)_8$ (?) isoliert. Dieses Dextrin ist ein weifser, nicht hygroskopischer Körper, $[\alpha]_D = +176{,}4°$, welcher kein Osazon liefert. Bei der Inversion mit 5%ig. HCl entsteht zuerst Glucose und eine Biose. Letztere spaltet sich alsdann auch unter B. von Glucose. Ein analoger Prozefs wird für Melitriose beschrieben. Bei der Einw. von 1%iger Diastase bei 50—55° (1 Stunde) auf dieses Dextrin entsteht ein Körper von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$, $[\alpha]_D = +157{,}7°$, unl. in A., und ein in A. l. Sirup, eine Biose, $[\alpha]_D = +127°$, welche ein in der Wärme l. Osazon liefert. Das Dextrin der Formel $(C_6H_{10}O_5)_8$ wird also bei Einw. von Diastase nach der Gleichung:

$$4(C_6H_{10}O_5)_8 + 4H_2O = 4(C_{12}H_{22}O_{11}) + (C_6H_{10}O_5)_4$$

gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 355—57. [9/8.*].) HESSE.

W. P. Jorissen, *Die Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd.* (A. néer [2.] **1**. 55—76. Sep. vom Vf. — C. **96**. II. 421. 964; **97**. I. 494.) BODLÄNDER.

Heinrich Biltz, *Über die Halogenaddition phenylierter und halogenisierter Äthylenderivate.* Im Anschlufs an die vorhergehende Abhandlung (vgl. LIEBIG's Ann. **296**. 219; C. **97**. II. 198) studiert Vf. die Halogenaddition halogenisierter u. phenylierter Äthylene weiter. Da bei diesen Studien die Halogenderivate des Phenyl-

äthylens (Styrole) in einem hohen Reinheitsgrade gewonnen werden, so bestimmt Vf. die Dichte, die Brechungskoeffizienten und die Molekularrefraktion dieser Verbb. — Aus Diphenyldichloräthylen u. Brom entsteht auf dem Wasserbade *Diphenyldichlordibromäthan*, $(C_6H_5)_2CBr\cdot CCl_2Br$, doppeltbrechende Blättchen aus A., F. 120—120,5°. Aus Diphenyldichloräthylen und Chlor in Chlf.-Lsg. erhält man *Diphenyltetrachloräthan*, $(C_6H_5)_2\cdot CCl\cdot CCl_3$, asymmetrische Krystalle aus A., F. 85°, welches durch alkoh. KOH in Diphenyldichloräthylen zurückverwandelt werden kann. — *ω-Chlorstyrol*, $Kp_{17,5}$. 89°, Kp_{44}. 113°, Kp. 199—199,2° D^{16}_4. 1,1122, D^{20}_4. 1,1040, Brechungskoeffizient n_D = 1,5808—1,5736, Molekularrefraktion 41,34, wird durch Behandlung mit Chlor in Chlf.-Lsg. in *Phenyltrichloräthan*, $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl_2$, Kp_{19}. 134°, Kp_{21}. 137°, Kp_{770}. 254,5—255,5°, D^{15}_4. 1,3622—1,3619, n_D = 1,5622—1,5640, Molekularrefraktion 50,03—50,08, übergeführt, welches durch alkoh. KOH bei höchstens 50° in *Phenyldichloräthylen*, $C_6H_5\cdot CH:CCl_2$, Kp_{15}. 103,5°, Kp_{32}. 123°, Kp_{774}. 225°, D^{15}_4. 1,2651—1,2652, n_D 1,5899—1,5901, Molekularrefraktion 46,09—46,1 verwandelt wird. Phenyldichloräthylen mufs wochenlang mit Chlor in Chlf.-Lsg. behandelt werden, um vollständig in *Phenyltetrachloräthan*, $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CCl_3$, Kp_{11-12}. 138—139°, Kp_{31}. 148°, Kp_{775}. 267—268°, D^{15}_4. 1,453, n_D = 1,5718, Molekularrefraktion 55,16, überzugehen. Durch alkoh. KOH erhält man aus Phenyltetrachloräthan das *Phenyltrichloräthylen*, Kp_{23}. 121°, Kp_{31}. 130°, Kp_{761}. 235°, D^{15}_4. 1,376, n_D = 1,5861, Molekularrefraktion 50,54, welches durch Chlor in Chlf.-Lsg. schwer in *Phenylpentachloräthan*, $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CCl_3$, rhombische Krystalle aus verd. A., F. 37—38°, Kp_{34}. 178—179°, ll. in Ä., Lg., Bzl., CS_2, Chlf. und Eg., übergeht. Löst man Phenylpentachloräthan in rauchender HNO_3, so erhält man *Nitrophenylpentachloräthan*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CCl_3$, monokline Nadeln aus A., F. 114°. — Aus ω-Chlorstyrol und Brom erhält man *Phenyl-ω-chlor-α,ω-dibromäthan*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBrCl$, trikline Nadeln, F. 32°, Kp_{20}. 165°. Langsamer addiert Phenyldichloräthylen Brom zu *Phenyl-ω₂-dichlor-α,ω-dibromäthan*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CCl_2Br$, Kp_{24}. ca. 175° unter Zers. Auch Phenyltrichloräthylen vereinigt sich nur schwer mit Brom zu *Phenyl-α,ω₂-trichlor-α,ω-dibromäthan*, $C_6H_5\cdot CClBr\cdot CCl_2Br$, rhombische Blätter aus A., F. 47—48°. Auch für *Phenyläthylen (Styrol)* bestimmt Vf. die Konstanten, Kp_{17}. 43°, Kp_{760}. 145,5—146°, D^{15}_4. 0,911, n_D = 1,5457, Molekularrefraktion 36,14, ebenso für *Phenyldichloräthan (Dichlorstyrol)*, Kp_{15}. 114,5—115,5°, Kp_{769}. 233—234°, D^{15}_4. 1,24, n_D = 1,554, Molekularrefraktion 45,21. Durch tabellarische Zusammenstellung der gefundenen Werte für die Halogenderivate der Phenyläthylenreihe und der Phenyläthanreihe ergiebt sich eine Bestätigung der von BRÜHL beobachteten Gesetzmäfsigkeit, dafs mit wachsender Zahl der Chloratome in dem Molekül die Atomrefraktion des Chlors steigt. Eine Zusammenstellung der Kovolume nach TRAUBE für:

Phenyläthylen	25,1	Phenyldichloräthan	23,8
Phenylchloräthylen	24,6	Phenyltrichloräthan	26,3
Phenyldichloräthylen	27,3	Phenyltetrachloräthan	30,3
Phenyltrichloräthylen	31,2		

bestätigt die von TRAUBE gefundene Gesetzmäfsigkeit, dafs das Kovolum mit steigendem Chlorgehalt wächst. (LIEBIG's Ann. **296**. 263—78. [8/4.].) FROMM.

Henry A. Torrey, *Über die Absorption von Sauerstoff durch Tetrabromfurfuran.* Während α-Dibromfurfuran nach HILL und HARTSHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 448. [1885]) sich an der Luft leicht oxydiert, bleibt *Tetrabromfurfuran* unverändert, obwohl es ebenfalls zwei Bromatome in α-Stellung enthält. Setzt man aber das Tetrabromfurfuran dem direkten Sonnenlichte aus, so findet eine ziemlich schnelle Oxydation statt. In reinem Sauerstoff erfolgt die Oxydation schneller als an der Luft. Das Gas mufs trocken sein; Dämpfe von W. oder A. verzögern oder verhindern

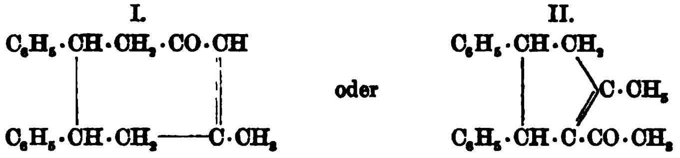
die Rk. Konz. man das Sonnenlicht durch Hohlspiegel, so wird die Oxydation beschleunigt. Unter den günstigsten Bedingungen wird nach 6—7 Stdn. das Maximum des Gewichtszunahme erreicht, die 80—85% von der Gewichtszunahme beträgt, welche bei Aufnahme eines Atoms Sauerstoff eintreten müfste. Die Oxydation ist vollständig, und das Defizit in der Gewichtszunahme rührt davon her, dafs das zuerst gebildete Dibrommaleïnbromid zum Teil unter Entbindung von Brom in Dibrommaleïnsäureanhydrid übergeht. Belichtet man nach Eintritt der maximalen Gewichtszunahme weiter, so wird viel Brom entbunden. Das Reaktionsprod. ist eine rotgelbe, halbflüssige M., die beim Stehen vollständig erstarrt. Beim Kochen mit W. geht unverändertes Tetrabromfurfuran über, während Bromwasserstoff und Dibrommaleïns. in der Retorte bleiben. Destilliert man das Reduktionsprod. für sich unter vermindertem Druck, so erhält man ein farbloses Destillat vom Kp_{25}. 140°, aus welchem sich Krystalle von *Dibrommaleïnsäureanhydrid*, F. 115°, ausscheiden. Aus dem flüssig gebliebenen Anteil des Destillates konnte unreines *Dibrommaleylbromid*, F. 58—59°, isoliert werden. Es ist dies das Hauptprodukt der Reaktion. Es mufs ein Transport von Brom von einem α-Kohlenstoffatom zum anderen während der Oxydation stattgefunden haben. (Amer. Chem. J. **19**. 668—71. August. HARVARD College.) BODLÄNDER.

A. Collet, *Über einige gebromte Ketone.* Die in der folgenden Arbeit beschriebenen Ketone wurden wie die früheren (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 66; C. **97**. I. 372) durch Anwendung bromierter Säurechloride mittels $AlCl_3$ dargestellt: 1. *p-Brompropionyltoluol*, $CH_3{}^1 \cdot C_6H_4CO^4 \cdot CH \cdot BrCH_3$, durch Einw. von 70 g $AlCl_3$ auf ein Gemisch von 50 g α-Brompropionylchlorid und 200 g Toluol bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, glänzende Blättchen, F. 76—77°, Kp_{20}. 160—162°, unl. in W., l. in A., Bzl. und Toluol, giebt bei der Oxydation Terephtals. und mit Anilin in alkoh. Lsg. *Äthyl-p-tolylketonanilid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)CH_3$, gelbliche Nadeln, F. 104—105°, l. in A. — 2. *p-Brombutyryltoluol*, $CH_3{}^1 \cdot C_6H_4CO^4 \cdot CH \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus 200 g Toluol, 50 g α-Brombutyrylchlorid u. 65—70 g $AlCl_3$ gewonnen, gelbliches, unangenehm riechendes Öl, Kp_{20-25}. 169—173°. — 3. *Brompropionyl-p-xylol*, $(CH_3)_2{}^{1,4} \cdot C_6H_3 \cdot CO^2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, gelbliches Öl, Kp_{40-45}. 166—168°, giebt mit einer alkoh. Anilinlsg. ein Anilid, gelbe, glänzende Blättchen, F. 110—111°. — 4. *Brompropionyl-m-xylol*, gelbliches Öl, Kp_{20-25}. 160—163°. — 5. *Brompropionyldiphenyl*, $C_6H_5{}^1 \cdot C_6H_4{}^4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, aus 9 g α-Brompropionylchlorid, 10 g Diphenyl und 10 g $AlCl_3$ erhalten, weifses Krystallpulver, F. 79—80°, wl. in k. A., l. in h. A., all. in Aceton, giebt bei der Oxydation p-Diphenylcarbonsäure. — 6. Dibromphenylpropionylchlorid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COCl$, welches durch Bromieren von Cinnamylchlorid in CS_2-Lsg. gewonnen wird, giebt mit Bzl. u. $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur *Dibromdiphenylpropanon*, glänzende Nadeln, F. 88°, l. in A. und Bzl. CLAISEN und CLAPARÈDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2463; C. **82**. 71) erhielten ein Prod. derselben Zus., F. 156—157°, durch Einw. von Br auf Diphenylpropenon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 305—6. [2/8.*].) HESSE.

C. Harries und **Friedrich Hübner**, *Über Reduktion α-β-ungesättigter Ketone.* Bei der Reduktion gesättigter Ketone entstehen der zugehörige A. und ein Pinakon. Die Reduktion von α-β-ungesättigten Ketonen verläuft anders. Mesityloxyd, $(CH_3)_2 : CH \!=\! CHCOCH_3$, giebt nach BAEYER (LIEBIG's Ann. **140**. 299; C. **67**. 145) ein Öl von der Zus. $C_{12}H_{22}O$, während nach CLAISEN (LIEBIG's Ann. **180**. 7; C. **76**. 309) das Desoxymesityloxyd, $C_{12}H_{20}O$, entsteht. Nach KERP (LIEBIG's Ann. **290**. 132; C. **96**. I. 812) liefert Mesityloxyd das Mesitylisobutylcarbinol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$. Bei der Reduktion des aromatischen Analogons des Mesityloxyds, des Benzylidenacetons, mit Na-Amalgam wird nach HARRIES und ESCHENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 380; C. **96**. I. 703) neben Benzylaceton, $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,

noch eine feste Verb., das *4,5-Diphenyloktan-2,7-dion*, $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$, gewonnen. Dieses ist ein Derivat der 1,6-Diketone (vgl. Perkin, J. Chem. Soc. London **57**. 211. 241; **61**. 62; C. **92**. I. 313), Kipping, J. Chem. Soc. London **63**. 85; **65**. 483) und geht auch leicht bei Einwirkung von Na-Äthylat unter Abspaltung von H_2O in eine cyklische Verbindung über, welche Rk. in folgender Weise dargestellt werden kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad | \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} = H_2O +$$

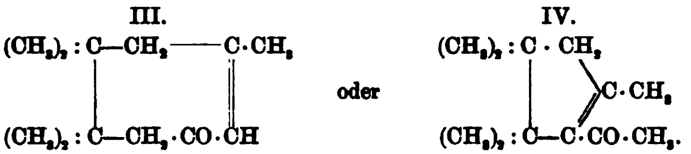


In ähnlicher Weise läſst sich die B. des von Claisen bei der Reduktion von Mesityloxyd erhaltenen Prod. $C_{12}H_{20}O$ erklären:

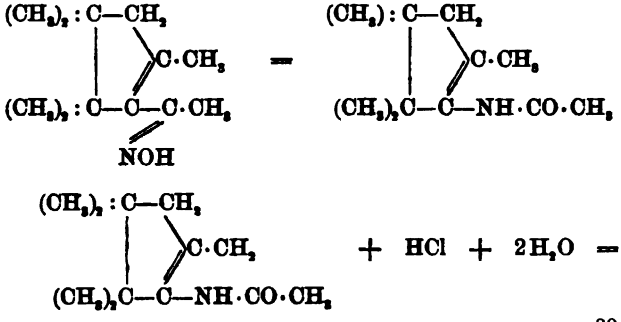
$$\begin{array}{l} (CH_3)_2:C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 + H \\ (CH_3)_2:C{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 + H \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2:C\cdot CH_2CO\cdot CH_3 \\ \quad | \\ (CH_3)_2:C\cdot CH_2CO\cdot CH_3 \end{array}$$

Hypothetisches Zwischenprodukt.

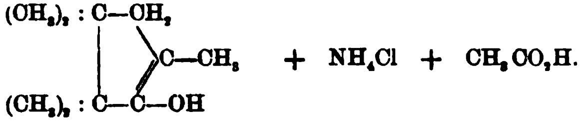
$$\begin{array}{l} (CH_3)_2:C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2:C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} = H_2O + C_{12}H_{20}O =$$



Da die Verb. ein Oxim, $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$, giebt, so wird dadurch die Richtigkeit obiger Rk. wahrscheinlich. Ein Beweis dafür, daſs die Konstitution des Reduktionsprod. des Mesityloxyds durch Formel IV. ausgedrückt wird, ergiebt sich aus dem folgenden: Bei Einw. von Mineralss. auf das Oxim entsteht eine Base $C_{12}H_{21}NO$, welche bei weiterer Einw. der S. den *Alkohol* $C_{10}H_{18}O$ und auſserdem NH_3 und Eg. liefert. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen erklärt:

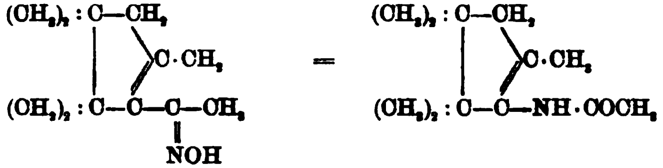


XI.

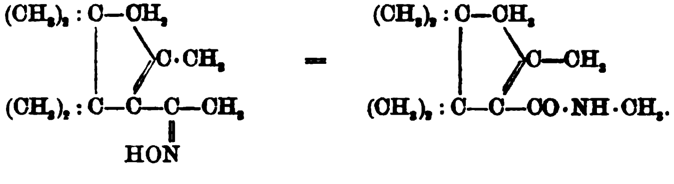


Das durch BECKMANN'sche Umlagerung aus dem Oxim entstehende Prod. ist *Acetylaminopentamethylcyklopenten*, welches zu *Pentamethylcyklopentenol*, NH_3 und Eg. verseift wird. Daß in dem Desoxymesityloxyd die Atomgruppierung $(CH_3)_2C—$ / $(CH_3)_2C—$ sich befindet, ergiebt sich aus der Oxydation des Pentamethylcyklopentenols, $C_{10}H_{18}O$, zu Tetramethylbernsteins. Die Formel IV. ist also die Konstitutionsformel des Desoxymesityloxyds. Dem durch Einw. von Na-Äthylat auf 4,5-Diphenyloktan-2,7-dion entstehenden cyklischen Körper kommt demgemäß obige Formel II. zu. Weil diese Verb. mit Br und Alkali kein $CHBr_3$ liefert, wurde früher (HARRIES und ESCHENBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 380; C. **96**. I. 703) auch die B. eines siebengliedrigen Ringes in Betracht gezogen. Das Desoxymesityloxyd zeigt die gleiche Eigenschaft. Vielleicht rührt dieses Verhalten von sterischer Gruppierung im Mol. her. — Bei der Oximierung des Desoxymesityloxyds wurden auch ähnliche Resultate erhalten, wie FEITH und DAVIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3546; C. **92**. I. 156) beim Acetomesitylen erzielten. Neben dem krystall. Oxim wurde ein basisches Öl, ein Gemenge zweier Substanzen erhalten. Die BECKMANN'sche Umlagerung kann nämlich nach zwei Richtungen verlaufen:

VIII. IX.

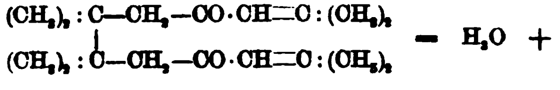


X.

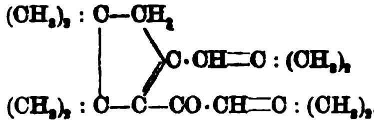


Ersteres Prod. ist mit der durch Einw. von Mineralss. auf das Oxim erhaltenen Base identisch, die zweite Base wurde durch Spaltung in ihre Komponenten charakterisiert. — Vff. weisen noch auf Ähnlichkeiten im Verhalten des Desoxymesityloxyds mit dem des Camphers hin. Campheroxim bildet sich schwer, wird durch SS. leicht umgewandelt. Vielleicht deutet dieses Verhalten auf benachbarte Stellung der Methylgruppen zur CO-Gruppe (BREDT'sche Campherformel) hin. — Bei der Reduktion des Mesityloxyds mit Al-Amalgam und Oximierung des Reduktionsprod. wird ein einheitliches Oxim, F. 156—157°, gewonnen. Wird dagegen 2,5%iges Na-Amalgam zur Reduktion verwendet, so erhält man zwei Oxime, welche denselben F. haben. Beim Verreiben der beiden Körper untereinander sinkt aber der F. um ca. 30°. Zum Abbau wurde das von HARRIES und ESCHENBACH (l. c.) beschriebene Oxim angewandt.

Die B. des Reduktionsprod. des Phorons, des Desoxyphorons, $C_{18}H_{28}O$, erklärt sich in der gleichen Weise. Es entsteht ein hypothetisches Zwischenprod., welches sich dann in folgender Weise zu einem cyklischen Körper verwandelt:



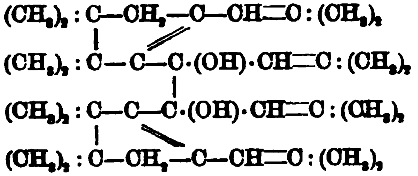
XIII.



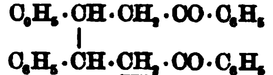
Das Reduktionsprod. giebt ein Oxim, $C_{18}H_{28}NOH + H_2O$, wird von Na-Amalgam nicht weiter reduziert, von Zinkstaub und H_2SO_4 in zwei neue Verbb. verwandelt, von welchen die eine das Pinakon (Formel V.) zu sein scheint.

Zur Verallgemeinerung der Rk. wurde auch Benzylidenacetophenon reduziert. SCHNEIDEWIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1325; C. **88**. 749) erhielt neben Benzylacetophenon eine swl. Substanz. Die Vff. halten dieselbe für ein Diketon (Formel VI.). Eingehendere Unters. wurde aufgegeben. Bei der Reduktion des Benzylidenacetophenons mit Na-Amalgam in saurer Lsg. wird auch die Ketongruppe in Übereinstimmung mit den Unterss. von HARRIES und BUSSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 501; **29**. 375; C. **95**. I. 842; **96**. I. 703) reduziert. Neben dem so erhaltenen Benzylacetophenonalkohol wird hierbei noch ein hochschmelzendes Produkt erhalten, welches Vff. für das innere Pinakon (Formel VII.) halten.

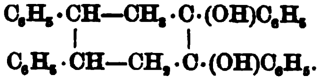
V.



VI.



VII.



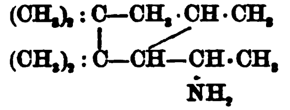
Die bei der Reduktion der α-β-ungesättigten Ketone gewonnenen Resultate werden von den Vffn. in einer Tabelle zusammengestellt und aus den Resultaten folgende Schlußfolgerungen gezogen: „Bei der Reduktion von α-β-ungesättigten Ketonen der Fettreihe treten in der Hauptreaktion zwei Moleküle davon zusammen u. erzeugen Cyklopentenderivate. In der aromatischen Reihe werden bei denjenigen Ketonen, welche neben der CO-Gruppe einen aliphatischen Rest besitzen, durch Addition von zwei Atomen H an die doppelte Bindung die hydrierten Ketone und daneben durch Zusammentritt zweier Moleküle Derivate der 1,6-Diketone gebildet. Steht neben der CO-Gruppe ein aromatischer Rest, so entstehen bei der Reduktion mit Na-Amalgam durch Aufnahme von vier Atomen H die hydrierten Alkohole und durch Kondensation von zwei Molekülen die inneren Pinakone der 1,6-Diketone."

Experimenteller Teil. I. Reduktion des Mesityloxyds. *Desoxymesityloxyd* (*Δ^1-Cyklopenten-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-1-äthanon*) (IV.). Vff. beschreiben ausführlich die Reduktionen des Mesityloxyds mit Na-Amalgam und Al-Amalgam zu *Desoxymesityloxyd*, $C_{12}H_{20}O$ (IV.), farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 210—230°, Geruch nach Campher und Pfefferminze, sehr stabil gegen Oxydationsmittel, Acetylgruppe wird bei Einw. von Br u. NaOH wenig verändert. Aus dem mit Na-Amalgam erhaltenen Reduktionsprod. wurden zwei stereoisomere Oxime gewonnen: *α-Penta-*

methylcyklopentenäthanonoxim, $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$ (VIII.), weiße, mit Wasserdampf wenig flüchtige Krystallm., F. 156—157°, wl. in h. W., krystallographische Unters. (Dr. KLAUTSCH): rhombische Krystalle, hemimorph in der Richtung der ă-Axe, Winkel zweier Prismenflächen: 119°. — Chlorhydrat des α-Oxims, $C_{12}H_{20}NOH \cdot HCl + H_2O$, sechsseitige Blättchen, F. 124—125°, ll. in A., l. in Bzl. und Essigester, fast unl. in Lg., Ä., PAe., giebt bei der Umlagerung mit SS. das Acetylaminopentamethylcyklopenten. — *β-Pentamethylcyklopentenäthanonoxim*, $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$, F. 156 bis 157°, etwas leichter l. in A. als die α-Verb. Krystallographische Unters.: Tafelförmige, optisch zweiaxige, rhombische oder monokline Krystalle. — Chlorhydrat, rhombische Tafeln (aus A.-Ä.), F. 105—106°. — Das beim Oximieren entstehende basische Prod. (siehe oben) läßt sich in zwei Fraktionen, Kp_{10-12}. 85—95° und Kp_{10-12}. 130—140°, zerlegen. Ersteres ist die Base $C_{12}H_{21}NO$ (unten). Die zweite Fraktion (vgl. Formel X.) giebt beim Spalten mit konz. HCl eine campherartig riechende S. und Methylamin.

Abbau des α-Pentamethylcyklopentenäthanonoxims. *Acetylaminopentamethylcylopenten*, $C_{12}H_{21}NO$ (IX.). Dieses bei der Umlagerung des Oxims mit konz. HCl entstehende Prod. ist ein basisch — campherartig riechendes, farbloses Öl, Kp_{10-12}. 89—91°, unl. in W., ll. in SS. — Jodhydrat, $C_{12}H_{21}NO \cdot HJ$, F. 170°, ll. in W. und A. — *Acetylaminopentamethylcyklopentenpikrat*, $C_{12}H_{21}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Krystalle, F. 179—180°, wl. in k. W., ll. in h. A., Bzl., Aceton. — Aurochlorat, feine, gelbe, wl. Blättchen. — Platinat, dicke Prismen. — *Pentamethyl-Δ_1-cyklopentenol*, $C_{10}H_{18}O$ (XI.), entsteht fast ausschließlich, wenn das α-Oxim 2—3 Stdn. mit 25%iger H_2SO_4 gekocht wird, farbloses, stark lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Öl, Kp_8. 60—62°, Kp_{24}. 93—95°, Kp. 190—195°, giebt bei der Oxydation Tetramethylbernsteins. (s. oben). Bei Anwendung einer verdünnteren Oxydationslsg. wurde eine mit Wasserdampf nicht flüchtige S., F. 119—120°, l. in W., A., Ä. und Bzl., erhalten, welche nicht weiter untersucht wurde. — *Reduktion des α-Pentamethylcyklopentenäthanonoxims* mit A. u. Na liefert eine Base, das *Aminoäthylpentamethylcyklopentan*, $C_{12}H_{25}N$ (XII.), bei welcher auch die Doppelbindung des Cyklopentenkerns reduziert ist. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{25}N \cdot HCl$, F. 214 bis 215°, unl. in Ä., ll. in A., W., Benzol. — Bromhydrat, $C_{12}H_{25}N \cdot HBr$, sechsseitige Tafeln, F. 187 bis 188°. — Chloroplatinat, $2(C_{12}H_{25}N \cdot HCl) + PtCl_4$, gelbe Nadeln, zers. bei 100°, l. in W., A., Ä.

XII.



II. Reduktion des Phorons. *Desoxyphoron*, $C_{18}H_{28}O$ (XIII.), entsteht bei der Reduktion einer alkoh. Lsg. des Phorons mit 2,5%igem Na-Amalgam, Nadeln, F. 108—109°. — *Desoxyphoronhydroxylaminverbindung*, $C_{18}H_{31}NO_2$, F. 133—134°, ll. in A., Bzl., Aceton, wl. in PAe., reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen. — *Desoxyphoronpinakon*, $C_{36}H_{58}O_2$ (V.), Nadeln, F. 194—195°, ll. in h. Bzl., wl. in PAe., Lg., Aceton, swl. in A. Daneben bildet sich bei der Reduktion des Desoxyphorons ein Prod., F. 22—23°, Kp_{9-10}. 121—122°, welches wahrscheinlich der *sekundäre Alkohol des Desoxyphorons* ist.

Bei der Reduktion des Phorons werden nur 11% Desoxyphoron erhalten. Die Hauptmenge des Einwirkungsprod. zeigt Kp_{9-10}. 150—160°, aus welcher sich weiße Krystalle ausscheiden. Das zurückbleibende Öl, Kp_{8-10}. 137—139°, von der Zus. $C_{15}H_{24}O$, giebt ein Oxim. Es entsteht vielleicht durch Abspaltung einer Isopropylidengruppe u. Zusammentreten von zwei Molekülen nach der Gleichung:

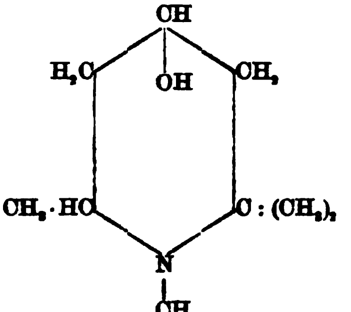
$$C_{18}H_{28}O - C_3H_6 + H_2O = C_{15}H_{24}O + C_3H_8O.$$

III. Reduktion des Benzylidenacetophenons. Der *sekundäre Alkohol des Benzylacetophenons*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, welcher bei der Reduktion mit

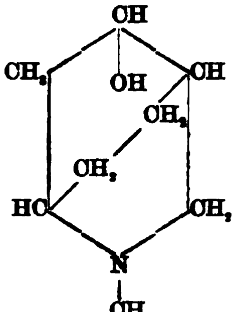
Na-Amalgam gewonnen wird, ist ein stark lichtbrechendes, gelbliches Öl, Kp. 330 bis 332°. Das außerdem entstehende *Kondensationsprodukt*, $C_{30}H_{28}O_2$ (VII.), krystallisiert in weißen Krystallen, F. 210—211°, ll. in Ä., h. Xylol und Amylalkohol, wl. in Bzl., swl. in A. und Eg., giebt weder Oxim, noch Hydrazon. Bei der Reduktion dieses Körpers mit HJ wurde nicht der erwartete KW-stoff, sondern eine durch Reduktion einer OH-Gruppe entstandene *Verbindung* $C_{30}H_{28}O$, F. 175—182°, erhalten. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. (SCHNEIDEWIND) entsteht neben *Benzylacetophenon* eine swl. Verb., $C_{30}H_{26}O_2$, F. 270°, feine Nadeln aus sd. Xylol. (LIEBIG's Ann. **296**. 295—328. 12/7. [7/5.] Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

C. Harries, *Über einige Tropeïne der Triacetonaminreihe.* Einleitend bespricht Vf. die Litteratur über die von HEINZ (LIEBIG's Ann. **178**. 305; C. **75**. 805) entdeckten Einwirkungsprodd. von NH_3 auf Aceton, sowie deren Beziehung zum Tropin. Vf. hat bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2732; C. **97**. I. 162; LIEBIG's Ann. **294**. 336; C. **97**. I. 655) darauf hingewiesen, daß mit den Basen der Tropinreihe das as-Vinyldiacetonamin verglichen werden muß. Aus den beiden Vinyldiacetonalkaminen werden Verbb. erhalten, welche den Tropeïnen und ψ-Tropeïnen sehr ähnlich sind. Mit CH_3J entstehen aus denselben *n*-Methylderivate. Die folgenden Formeln legen die Beziehungen derselben zu den Tropinbasen dar:

I.

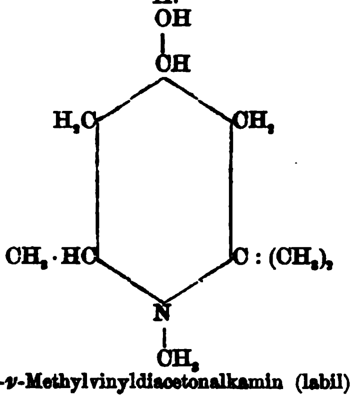


α-*n*-Methylvinyldiacetonalkamin (stabil)

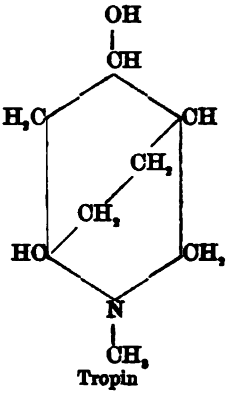


ψ-Tropin (stabil)

II.



β-*n*-Methylvinyldiacetonalkamin (labil)



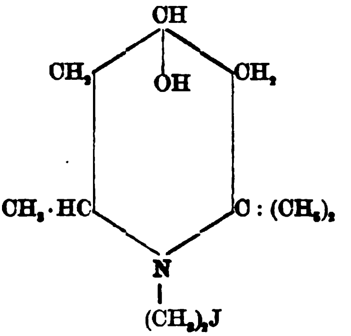
Tropin

Nach der Methode von LADENBURG (Einw. von Mandels. u. verd. HCl) werden diese methylierten Alkamine in die entsprechenden Mandelsäureacidylderivate umge-

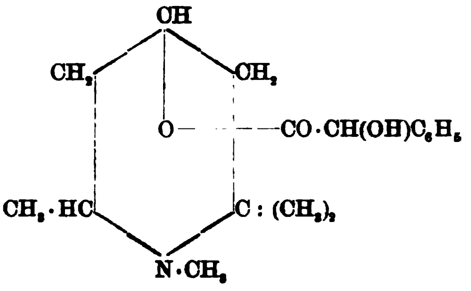
wandelt. Dabei ergiebt es sich, daſs das Mandelsäurealkaloid der stabilen Reihe dem ψ-Homatropin entsprechend physiologisch unwirksam ist, dasjenige der labilen Reihe aber dem Homatropin entsprechend Mydriasis erzeugt. Dadurch wird auch MERLING's Annahme, daſs die OH-Gruppe im Piperidinkern sich in einer ähnlichen Stellung zur N-Gruppe befinde, wahrscheinlicher.

Experimenteller Teil. I. Methylierung des stabilen α-Vinyldiacetonalkamins, F. 136—137°. Bei 4—5tägigem Stehen von 24 g α-Vinyldiacetonalkamin mit 75 ccm Methylalkohol und 50 g CH_3J, Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit NaOH und Aufnahme der freien Basen in Ä. bleibt *α-v-Dimethylvinyldiacetonalkamoniumjodid*, $C_{10}H_{22}ONJ$ (III.), ungel. zurück, Blättchen, F. 270°, 1 g l. in 25 ccm sd. absol. A. Aus dem in den Ä. gegangenen Gemenge von unverändertem α-Vinyldiacetonalkamin mit α-v-Methylvinyldiacetonalkamin wird durch Behandlung mit PAe. das unveränderte Prod. ausgeschieden, der Verdampfungsrückstand der Lsg. in A.-Ä. gel. u. durch Behandlung mit HBr das α-v-Methylvinyldiacetonalkaminbromhydrat, regelmäſsige sechsseitige, Tafeln (1 g l. sich in 8—9 ccm sd. absol. A.) ausgefällt. Aus diesem wird beim Behandeln mit NaOH das *Hydrat des α-v-Methylvinyldiacetonalkamins*, $C_9H_{19}NO + 2H_2O$, glänzende Blättchen, F. 39—40°, erhalten, welches beim Trocknen das *α-v-Methylvinyldiacetonalkamin* (I.), hellgelbes Öl, E. <—20°, Kp_{744}. 225—226°, ll. in W. und organischen Lösungsmitteln, liefert. — Chlorhydrat, ll. — Chloraurat, Tafeln oder Blättchen (aus verd. HCl), wl. in W. — Platinat, mikr. Prismen, ll. in W.

III.



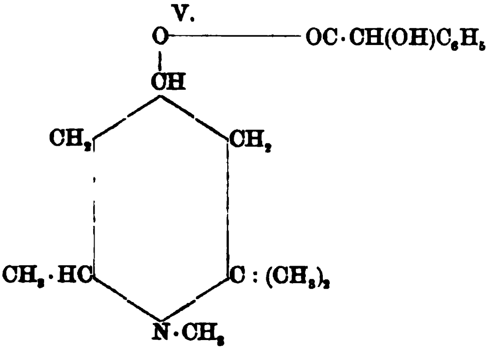
IV.



α-Phenylglykolyl-v-methylvinyldiacetonalkamin, $C_{17}H_{25}NO_3$ (IV.). Aus 10 g des methylierten Alkamins, 15 g Mandels. und 200 ccm H_2O, welches mit 1—2 Tropfen rauch. HCl versetzt ist, werden ca. 2 g eines hellgelben Sirups, swl. in W., Lg., PAe., ll. in verd. SS. erhalten. Das Prod. wird von sd. Barytlösung schwer gespalten. — Hydrochlorat und Sulfat sind ölig, Pikrat und Oxalat sind mikr. Krystalle, welche leicht verharzen. — Chloraurat fällt erst ölig aus, erstarrt dann zu Nadeln. Die Base zeigt keine mydriatische Wirkung auf das Auge.

II. Methylierung des labilen β-Vinyldiacetonalkamins, F. 160—161°. Darst. und Trennung des Reaktionsprod. von den Nebenprodd. erfolgt in gleicher Weise wie bei der α-Verb. — Das *β-v-Methylvinyldiacetonalkamin*, $C_9H_{19}NO$ (II.), ist leichter zu reinigen, aus sd. PAe. (1 g l. in 2—3 ccm) wird die Base in feinen Prismen oder Säulen, F. 70—72°, Kp_{744}. 220°, ll. in W., erhalten, sie wird durch 20-stündiges Kochen mit Na-Amylat in die stabile Base (F. des Hydrats, 39—40°, s. o.), verwandelt. — Chlorhydrat, l. in absol. A. — Chloraurat, dicke Prismen. — Platinat, gefiederte Krystalle.

V.



β-Phenylglykolyl-v-methylvinyldiacetonalkamin, $C_{17}H_{25}NO_3$ (V.), bildet sich leichter als die *α*-Verbindung, krystallisiert aus sd. Petroleumäther in sechsseitigen Prismen, F. 108—113°, ll. in gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer PAe., durch Barytlsg. leicht spaltbar in die Komponenten. — Chlorhydrat, zerfließliches, mikrokrystallinisches Pulver. — Pikrat, gefiederte Knöpfchen. — Golddoppelsalz, $C_{17}H_{25}NO_3\cdot HCl\cdot AuCl_3$, goldgelbe Blättchen, F. 158—159°. — Platinat krystallisiert in Tafeln. — Bei der physiologischen Prüfung des Alkaloids ergab es sich, daß es Mydriasis bewirkt. (LIEBIG's Ann. **296**. 328—43. 12/7. [7/5.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HESSE.

Paul Fritsch, *Über die Kondensationsprodukte des Chlorals mit den alkylierten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern und eine Synthese von Mono- und Dialkyloxyphtalsäure.* In der Voraussetzung, daß das Chloral ebenso wie mit Benzol sich mit zwei Mol. m-Oxybenzoës. vereinigen würde, erhitzte Vf. die beiden Prodd. mit konz. H_2SO_4 auf 60—70°. Es ergab sich aber, daß die Kondensation nach der Gleichung:

$$HO\cdot C_6H_4\cdot COOH + CCl_3CHO = HO\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH\cdot CCl_3\end{matrix}\right. + H_2O$$

verlaufen war. In gleicher Weise kondensieren sich die Ester der m-Oxybenzoës., die Ester der m-Alkyloxy- u. der s-Dialkyloxybenzoës. nach den Gleichungen:

$$RO\cdot C_6H_4\cdot CO_2R + CCl_3CHO = RO\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH\cdot CCl_3\end{matrix}\right. + ROH$$

$$(RO)_2C_6H_3\cdot COOR + CCl_3\cdot CHO = (RO)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH\cdot C\cdot Cl_3\end{matrix}\right. + ROH.$$

Diese Phtalidverbb. lassen sich in Phtalidcarbonss. und in Phtalide umwandeln, welche letztere bei der Oxydation alkyloxysubstituierte Phtalss. liefern:

$$(RO)_xC_6H_{4-x}\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH\cdot CCl_3\end{matrix}\right. \qquad (RO)_x\cdot C_6H_{4-x}\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH\cdot COOH\end{matrix}\right.$$

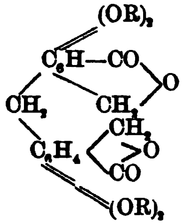
$$(RO)_xC_6H_{4-x}\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CH_2\end{matrix}\right. \qquad (RO)_x\cdot C_6H_{4-x}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH.\end{matrix}\right.$$

Vorstehende Formeln geben das allgemeine Schema dieser Umwandlungen an.

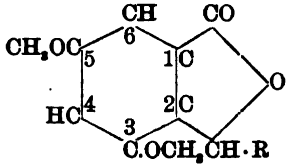
Auch bei diesen Kondensationen des Chlorals erwies sich die die Kondensation beeinflussende Stellung der Hydroxyl-, resp. Alkyloxylgruppen (vgl. LIEBIG's Ann. **286**. 1; C. **95**. II. 131). Bei den m-Alkyloxybenzoësäureestern ist zur Erzielung einer fast quantitativen Ausbeute die Anwendung von konz. H_2SO_4 notwendig,

während bei den Estern der s-Dialkyloxybenzoësäuren eine 83%ige S. sogar besser wirkt, als die konz. S. — Der Eingriff der Aldehydgruppe bei den Kondensationen mit Chloral erfolgt in der o-Stellung zur COOH-Gruppe. Es ergiebt sich das aus der Umwandlung der Prodd. in substituierte Phtalss. Bei der Kondensation mit m-Alkyloxybenzoësäureestern erfolgt der Eingriff in p-Stellung zum Alkyloxyd, da die erhaltene Äthoxyphtals. mit der β-Äthoxyphtals. (vergl. LIEBIG's Ann. **286**. 25; C. **95**. II. 131) identisch ist. — Verss., Chloral und Bzl. zu je einem Mol. mit einander zu kondensieren, ergaben einmal das erwartete Prod., *Phenyltrichlormethylcarbinol*, $C_6H_5CH(OH)CCl_3$, eigenartig riechendes Öl, ll. in Alkalien, Lsg. giebt beim Erwärmen Chlf. u. Benzaldehyd. Wiederholungen des Vers. waren aber erfolglos.

Die anderen Chlorierungsstufen des Acetaldehyds ergaben auch Kondensationsprodd., aber in nicht so guter Ausbeute und Beschaffenheit. Bei der Einw. von Methylal auf die substituierten Ester, welche in mit HCl gesättigtem Eg. gel. waren, wurden krystall. Verbb. erhalten, welche wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichung entstehen:

$3CH_2O + 2(RO)_2C_6H_3\cdot COOR =$  $+ H_2O + 2ROH.$

Die Bezeichnung der einzelnen, unten beschriebenen Verbb. erfolgt in der Weise, dafs z. B. die aus s-Dimethoxybenzoësäureestern und Chloral gewonnenen Produkte, der nebenstehenden Formel entsprechend, als 3,5-Dimethoxytrichlormethylphtalid ($R = CCl_3$), 3,5-Dimethoxyphtalidcarbons. ($R = COOH$) und 3,5-Dimethoxyphtalid ($R = H$) bezeichnet werden



Experimenteller Teil. I. Darstellung der m-Alkyloxy- und s-Dialkyloxybenzoësäureester. Vf. beschreibt die Darst. der folgenden Ester, welche in bekannter Weise erfolgt: *m-Methoxybenzoësäureäthylester*, Kp_{60}. 163°. — *m-Äthoxybenzoësäureäthylester*, Kp_{60}. 172—173°. — *s-Dimethoxybenzoësäureäthylester*, F. 26 bis 27°. Kp_{60}. 199—200°. — *s-Diäthoxybenzoësäureäthylester*, F. 19—20°, Kp_{60}. 212°.

II. Kondensation des Chlorals mit den substituierten Benzoësäureestern zu substituierten Trichlormethylphtaliden. Äquivalente Mengen Chloralhydrat und Ester werden mit ca. 5 Tln. konz., resp. 83%iger H_2SO_4 (siehe oben) geschüttelt, bis die M. breiig erstarrt ist, mit Eis und W. versetzt und dann mit 50%igem A. verrieben und die Verbb. aus Ä., Methylalkohol oder Chlf. umkrystallisiert: *5-Methoxytrichlormethylphtalid*, F. 135°. — *5-Äthoxytrichlormethylphtalid*, F. 118°. — *3,5-Dimethoxytrichlormethylphtalid*, F. 125°. — *3,5-Diäthoxytrichlormethylphtalid*, F. 113°.

III. Umwandlung der substituierten Trichlormethylphtalide in substituierte Phtalidcarbonsäuren. Die Umwandlung erfolgt durch Erhitzen der vorst. Trichlormethylphalide mit wss. Alkalien dem oben angegebenen Schema gemäfs. Aus den SS. wurden in bekannter Weise die Ester erhalten. — *5-Methoxyphtalidcarbonsäure*, F. 169—170°. — *5-Methoxyphtalidcarbonsäuremethylester*, F. 95°. — *5-Äthoxyphtalidcarbonsäure*, F. 128°. — *5-Äthoxyphtalidcarbonsäuremethylester*, F. 79—80°. — *3,5-Dimethoxyphtalidcarbonsäure*, F. 183°. — *3,5-Dimethoxyphtalid-*

carbonsäuremethylester, F. 142—143°. — *3,5-Diäthoxyphtalidcarbonsäure*, F. 172 bis 173°. — *3,5-Diäthoxyphtalidcarbonsäuremethylester*, F. 108°. — Diese aus verd. A. und Bzl. in farblosen Nadeln oder Blättchen krystall. Phtalidcarbonss. sind unl. in Bzn., wl. in k. W., Ä., Chlf., Bzl., zll. in h. W., sll. in A.

IV. Umwandlung der substituierten Phtalidcarbonsäure in substituierte Phtalide. Die Umwandlung erfolgt durch Erhitzen der Carbonss. auf 180—185°. Durch Auskochen der Schmelze mit A., Behandeln der Lsg. mit Tierkohle und Abkühlen werden die monoalkylsubstituierten Verbb. in weißen Nadeln, die dialkylsubstituierten Prodd. in gelben Nadeln gewonnen. — *5-Methoxyphtalid*, F. 120°, ll. in h. W. und A., wl. in Ä. u. Bzl. — *5-Äthoxyphtalid*, F. 87°, Löslichkeit wie die der Methoxyverb. — *3,5-Dimethoxyphtalid*, F. 166—167°, wl. in h. W., leichter l. in A. — *3,5-Diäthoxyphtalid*, F. 179°, wl. in h. W.

V. Oxydation der substituierten Phtalide zu substituierten Phtalsäuren. Die Oxydation erfolgt mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. — *5-Methoxyphtalsäure*, F. 164°. — *5-Methoxyphtalsäureanhydrid*, F. 97°. — *5-Äthoxyphtalsäure* (cf. Liebig's Ann. **286**. 25; C. **95**. II. 131). — *5-Äthoxyphtalsäureanhydrid*, F. 118°. — *3,5-Dimethoxyphtalsäure*, F. 158°. — *3,5-Dimethoxyphtalsäureanhydrid*, F. 147°. — *3,5-Diäthoxyphtalsäure*, F. 182°. — *3,5-Diäthoxyphtalsäureanhydrid*, F. 130°. — Beim Verschmelzen der Monoalkyloxyphtalss. oder der Anhydride mit m-Dialkylamidophenolen werden Rhodamine erhalten. Bei Einw. von rauch. H_2SO_4 geben diese alkyloxylierten Rhodamine Monosulfoss., welche swl. in W. sind und die tierische Faser ähnlich, aber stärker als die Rhodamine färben (DRP. 91604).

VI. Zwischen- und Nebenprodukte. Es ließ sich nicht durchführen, die substituierten Phtalidcarbonss. mit $KMnO_4$ zu Phtalons. zu oxydieren. Das Ba-Salz der 5-Methoxyphtalons., sowie Kondensationsprodd. dieser S. mit Phenylhydrazin u. m-Dimethylamidophenol wurden aber gewonnen. Die Gewinnung dieser Produkte und deren Eigenschaften werden beschrieben. 5-Methoxyphtalonsaures Barium, $(CH_3O)C_6H_3<^{COO—}_{COCOO}>Ba + 2H_2O$, durchsichtige Nadeln. — *Kondensationsprodukt der 5-Methoxyphtalonsäure mit Phenylhydrazin*, gelbliche Nadeln, F. 223°, unl. in W. — *Kondensationsprodukt der 5-Methoxyphtalonsäure mit m-Dimethylamidophenol*, farblose, an der Luft violett werdende Nadeln, F. 180°. (Liebig's Ann. **296**. 344 bis 361. 12/7. [4/6.] Marburg. Univ.-Lab.) Hesse.

Wilhelm Wislicenus, *Darstellung von Phenylessigester.* Da Volhard (S. 33) mitteilt, daß er bei dem vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 592; C. **87**. 483) empfohlenen Verf. zur Darst. von Phenylessigester durch Behandlung einer alkoh. Lsg. von Benzylcyanid mit HCl keine guten Ausbeuten erhalten habe, so giebt Vf. eine genaue Beschreibung des Verfahrens. Es ist sehr wesentlich, daß das nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + H_2O + HCl = C_6H_5\cdot CH_2COOC_2H_5 + NH_4Cl$$

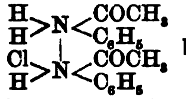
theoretisch notwendige Mol. H_2O zugefügt wird. Das Verf. gestattet eine Ausnützung des Benzylcyanids bis auf ca. 90%. (Liebig's Ann. **296**. 361—62. 12/7.) Hesse.

A. Collet, *Über einige Ketoester.* Durch Kochen einer alkoh. Lsg. bromierter Ketone mit K-Acetat hat Vf. einige Ketoester dargestellt: *Methylbenzoylcarbinolacetat*, $C_6H_5CO\cdot CH\cdot(COO\cdot CH_3)CH_3$, aus Brompropionylbenzol, welches durch Einw. von α-Brompropionylchlorid auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ gewonnen war, dargestellt, gelbliches, aromatisch riechendes Öl, Kp_{30}. 158—160°, D. 1,11, unl. in W., l. in Ä. und A. — *Äthylbenzoylcarbinolacetat*, $C_6H_5CO\cdot CH\cdot(COOCH_3)CH_2CH_3$, aus Brombutyrylbenzol erhalten, gelbliches, angenehm aromatisch riechendes Öl, Kp_{25-30}. 164—170°,

unl. in W., ll. in A. und Ä. — Das durch Bromieren von Isopropylphenylketon in CS_2-Lsg. entstehende gebromte Keton giebt beim Erhitzen mit alkoh. K-Acetatlsg. *Dimethylbenzoylcarbinolacetat*, $C_6H_5CO \cdot C \cdot (COO \cdot CH_3)(CH_3)_2$, hellgelbes, angenehm riechendes Öl, Kp_{15-20}. 135—140°, unl. in W. Beim Verseifen mit Barytw. werden aus den Estern ölige, gelbliche Fll. schwerer als W. erhalten, welche die Eigenschaften der Acetole zeigen. Sie reduzieren Kupferkaliumreagens bei gewöhnlicher Temperatur und geben mit $AgNO_3$ Silberspiegel. Dieselben konnten noch nicht im reinen Zustand erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 354—55. [9/8.*].)

Hesse.

H. L. Wheeler, Bayard Barnes und **J. H. Pratt**, *Über Halogenadditionsprodukte der Anilide. Dritte Mitteilung.* (Vgl. Wheeler u. Walden, Amer. Chem. J. **18**. 85—90; C. **96**. I. 747.) Während das Trijodid des Ammoniums den Perhaliden der Alkalimetalle krystallographisch vollständig analog ist, zeigen die Perhalide der Anilide keine krystallographische Analogie mit diesen Salzen. Alle Perhalide der Anilide leiten sich von Salzen ab, die zwei Moleküle Anilid auf ein Molekül Halogenwasserstoff enthalten. Alle Anilide bilden solche 2 : 1-Salze und daneben 1 : 1-Salze, während die isomeren Imidoester keine 2 : 1-Salze, wohl aber 1 : 2-Salze bilden. *Formanilid* giebt 2 : 1-Salze und hat demnach die normale Struktur der Anilide. Es ist den Vff. am wahrscheinlichsten, daſs die 2 : 1-Salze die Diammoniumstruktur, z. B. der Formel



besitzen. Während die salzsauren Salze der Anilide leicht Perhalide mit Jod geben, wurden die entsprechenden Perhalde der Alkalimetalle nicht erhalten. Von den Bromiden der Alkalimetalle giebt nur Cäsiumbromid ein Perhalid mit Jod, $CsBrJ_2$. Dagegen vereinigen sich die Hydrobromide der Anilide leicht mit Jod. Methyl-m-nitroacetanilidhydrobromid giebt ein Tetraadditionsprod. Die jodhaltigen Perhalide sind im trockenen Zustande sehr beständig und beständiger als gewisse Alkaliperhaloide, wiewohl sie von W. zersetzt werden.

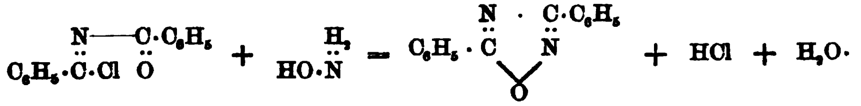
Das *Ammoniumtrijodid*, $NH_4J \cdot J_2$, bildet rhombische Krystalle a : b : c = 0,6950 : 1 : 1,1415), die denen der Trijodide der Alkalimetalle isomorph sind. Das Jodhydrochlorid des *Acetanilids*, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HClJ_2$, wurde nach Auflösung des 2 : 1- oder des 1 : 1-Salzes und von Jod in heiſsem Eg. bei der Abkühlung erhalten und bildet dunkelblaue Nadeln, die leicht Jod verlieren. Das 1 : 1-Hydrobromid, $C_6H_5NH COCH_3 \cdot HBr$, wurde aus einer Essigäther- oder Chloroformlsg. als farbloser Nd. erhalten. Aus diesem Salz wurde das Jodhydrobromid dargestellt, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2 HBrJ_2$, dunkelrote, trikline Prismen. Sättigt man die Lsg. des Anilids in Essigäther oder Chlf. mit Jodwasserstoff, so entsteht nur das 2 : 1-Hydrojodid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2 HJ$, welches das Jodhydrojodid, $(CH_5NHCOCH_3)_2HJJ_2$, bildet; groſse, monokline Krystalle. Vom *p-Bromacetanilid* bildet das 2 : 1-Hydrochlorid, $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2 HCl$, einen farblosen Nd., der mit Jod das Jodhydrochlorid, $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2 HClJ_2$, giebt, dunkelviolette Nadeln. Das 2 : 1-Hydrobromid giebt das Jodhydrobromid, $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HBrJ_2$, rote Prismen. Das 2 : 1-Hydrojodid, $(C_6H_4Br NHCOCH_3)_2HJ$, ein farbloser Nd., bildet mit Jod das Jodhydrojodid, $(C_6H_4BrNH COCH_3)_2HJJ_2$, dunkelrote, trikline Krystalle, u. ein zweites Jodhydrojodid, $(C_6H_4Br NHCOCH_3)_2HJJ_4$, tiefrote, monokline Zwillinge. Aus dem *Methyl-m-nitroacetanilid* erhält man direkt nur das 1 : 1-Hydrobromid, $C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3HBr$, als farblosen Nd., und nicht das 2 : 1-Salz. Das 1 : 1-Salz giebt mit Brom das Bromhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2HBr \cdot Br_2$, dunkelgelbe, gut ausgebildete, dicke Prismen, die langsam Brom abgeben. Das Jodhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2 HBrJ_4$, wurde als schwarze, aus mkr. Nadeln bestehende M. erhalten, deren Pulver dunkelflaschengrün ist. Leitet man Jodwasserstoff in eine Lsg. des Anilids in Essig-

äther ein, so erfolgt Reduktion und keine Salzbildung. Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lsg. von *Formanilid* in trockenem Bzl., so entsteht ein Gemisch von 2:1- u. 1:1-Salz. Das 2:1-Hydrochlorid, $(C_6H_5NHCHO)_2HCl$, ist farblos, hygroskopisch und zersetzlich. Ebenso verhält sich das 2:1-Hydrojodid, $(C_6H_5NHCHO)_2HJ$, das sich in Nadeln aus der Benzollsg. abscheidet. Beständiger ist das 1:1-Hydrojodid, $C_6H_5NHCHOHJ$, welches sich aus der Essigätherlsg. in körniger Form niederschlägt. Die Salze des Formanilids u. des p-Formtoluids zers. sich beim Erwärmen der Lsg. in Eg. und konnten deshalb nicht in Perhalide übergeführt werden. *m-Nitroacetanilid* giebt aus Chloroformlsg. mit HCl das 2:1-Hydrochlorid, $(C_6H_4NO_2NHCOCH_3)_2HCl$. Es gelang nicht, Salze des Methylacetanilids, Diphenylbenzamids, Diäthylbenzamids, Methylbenzanilids und Benzamids aus Chlf. oder Essigäther zu bilden. Aus Essigäther fällen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff 1:1-Salze des p-Formtoluids, und aus Bzl. fällt Jodwasserstoff das 1:1-Salz des Benzamids. (Amer. Chem. J. **19**. 672 bis 682. August. New Haven. Yale Univ.) BODLÄNDER.

Ernst Beckmann, *Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen.* (Vierte Abhandlung.) **Ernst Beckmann** und **K. Sandel**, *Über die Umlagerung von α-Benzilmonoxim.* Durch Einw. von PCl_5 auf α-Benzilmonoxim (I.) sollte zunächst das Chlorid (II.) entstehen. Bisher wurde indessen nur ein Prod. erhalten, welches sich

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} NOH \\ \ddot{} \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \ddot{} \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot Cl \end{array}$$

in manchen Fällen wie ein Gemenge von Benzoylchlorid und Benzonitril verhielt, aber in nicht destilliertem Zustande der Formel II. zu entsprechen schien, indem es mit Hydroxylamin nach der Gleichung:



Dibenzenylazoxim bildete. Durch Behandlung des α-Benzilmonoxims in absoluter Ätherlsg. mit PCl_5 bei Eiskühlung und Ausschluſs von W. gelingt es nun Vff., die Verb. II., das *Benzoylbenzimidchlorid* in reinem Zustande in Form von Krystallen aus PAe., F. 84°, zu gewinnen und durch die folgenden Umsetzungen seine Konstitution zu beweisen. Durch Erhitzen zerfällt die Verb. II. leicht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot Cl \end{array} = \begin{array}{c} N \\ C_6H_5\cdot\overset{\equiv}{C} \end{array} + \begin{array}{c} CO\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}l \end{array}$$

in Benzonitril und Benzoylchlorid, in Ggw. von W. zerfällt sie leicht:

$$\begin{array}{c} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot OH \end{array} + HCl = \begin{array}{c} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot\ddot{C}O \end{array} + HCl$$

in HCl und Dibenzamid, welches weiter in Benzoës. und NH_3 zers. wird. Wird das Benzoylbenzimidchlorid aus A. umkrystallisiert, so findet sich in den Mutterlaugen eine zweite Verbindung, F. 137°, welche sich als *Benzoyl-γ-benzilmonoxim*, $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot COO\ddot{N} \\ \quad C_6H_5\cdot\ddot{C}\cdot COC_6H_5 \end{array}$, erweist, da sie durch KOH zu Benzoës. und γ-Oxim verseift u. auch aus letzterer Verb. synthetisch wieder gewonnen werden kann. — Das Chlor

der Verb. II. kann leicht gegen stickstoffhaltige Reste ausgetauscht werden. Mit Hydroxylamin entsteht nach der oben gegebenen Gleichung Dibenzenylazoxim, mit NH_3 in wasserfreiem Bzl. erhält man *Benzoylbenzamidin:*

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH_2 \\ \ddot{N}\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:NH \\ \dot{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix},$$

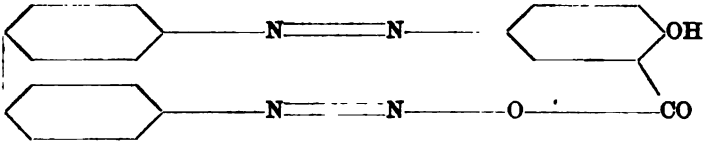
F. 98°, welches durch verd. HCl bei 70—80° leicht in NH_3 und Dibenzamid zerlegt wird. Analog entstehen aus dem Chlorid bei Einw. von Anilin *Phenylbenzoylbenzamidin*, $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \dot{C}:NC_6H_5 \end{matrix}$, Krystalle aus Å., F. 143°, bei Einw. von Benzylamin *Benzylbenzoylbenzamidin*, $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \dot{C}:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, F. 147°, bei Einw. von Hydrazin *Hydrazinbenzoylbenzamidin*, $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \dot{C}:N\cdot NH_2 \end{matrix}$, krystallwasserhaltige Krystalle aus A., F. 189°, welches ebenso wie die Phenylhydrazinverb. außerordentlich beständig gegen SS., Alkalien, reduzierende und oxydierende Mittel ist, bei Einw. von Phenylhydrazin *Phenylhydrazinbenzoylbenzamidin*, $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Krystalle aus A., F. 105°, und endlich bei Einw. von Methylphenylhydrazin *Methylphenylhydrazinbenzoylbenzamidin*, $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \dot{C}:N\cdot N(CH_3)C_6H_5 \end{matrix}$, citronengelbe Krystalle, F. 125°, viel weniger beständig, als die eben erwähnten Hydrazinderivate. Alle die substituierten Aminderivate, die Anilin-, Benzylamin- und die verschiedenen Hydrazinverbb. entstehen auch, wenn man die betreffenden Amine statt auf Benzoylbenzimidchlorid auf Benzoylbenzamidin einwirken läfst. (LIEBIG's Ann. **296**. 279—94. [12/5.] Erlangen. Univ. Pharm. Inst. u. Lab. f. angewandte Chemie.) FROMM.

Johann Heilpern, *Über elektrochemische Einführung von Hydroxylgruppen in das Azobenzol.* Ein *Tetraoxylazobenzol*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, wird wie folgt gewonnen: Azobenzol in möglichst wenig konz. H_2SO_4 wird als Anodenfl. in eine Thonzelle gegeben und diese in konz. KOH- oder K_2CrO_4-Lsg. als Kathodenfl. gestellt. Ein Strom von 3—4 Amp. wird 5 Stdn. unter Kühlung wirken gelassen. Aus dem abgeschiedenen Schlamm wird die Verb. durch KOH-Lsg. ausgezogen, durch HCl gefällt u. durch Wiederholung dieser Operation gereinigt. Die Verb. ist dunkelgrün, amorph, in Alkalien und konz. H_2SO_4 kirschrot l., in Eg. gelb, aus saurer Lsg. durch W. dunkelrot gefällt. *Tetraacetylverbindung*, $C_{18}H_{18}O_7N_2$, aus A. rötlichgelbe Nadeln, F. 240 bis 242°, ll. in A., Å. Die Verb. färbt Wolle und Baumwolle in saurer und alkal. Lsg. gelb, die Färbung ist licht- u. waschecht. Aus der Anodenflüssigkeit wurde nach Entfernung des Nd. durch Å. ein in langen, carminroten Nadeln krystallisierender, leicht verharzender Körper ausgezogen. (Z. f. Elektrochemie **4**. 89—90. 5/7.) SCHMITZ-DUMONT.

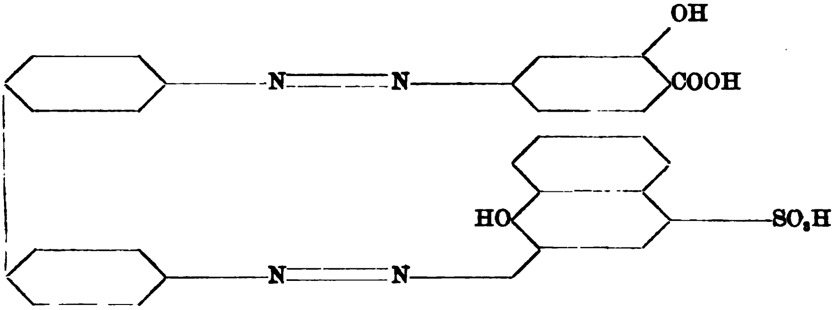
Ch. Gassmann und **Henry George**, *Beobachtungen über die Kuppelung von Diazoderivaten mit Phenolen.* Die Kuppelung von Diazoverbb. mit Phenolen und Naphtolen ist gewissen Regelmäfsigkeiten unterworfen. Das freie Phenol ist mit normalen Diazoverbb. in Ggw. von Na-Acetat nicht zu kuppeln, während Resorcin und α-Naphtol-α-sulfons. (1 : 4) sogar in saurer Lsg. kuppeln, so dafs man durch Diazotieren der Naphtions. und Kochen mit W. nur schwierig die entsprechende Naphtolsulfons. erhält, weil sich gleichzeitig Sulfonaphtalinazonaphtolsulfons. in beträchtlicher Menge bildet. Vff. folgern aus diesen Thatsachen folgendes: Alle Naphtole und Phenole, welche beim Kuppeln mit Diazoverbb. o-Oxyazoverbb. geben, kuppeln

in saurer Lsg. Dementsprechend verbindet sich β-Naphtol in Acetinlsg. (Triacetylglycerin) in essigsaurer oder einer anderen neutralen Lsg. mit Diazokörpern ohne Ggw. von Alkalien. Industriell wird diese Rk. benutzt zur Darst. von ll. Diazinblau, Naphtindon, durch Einw. von Monodiazophenosafranin auf β-Naphtol in essigsaurer Lsg., während in alkal. Lsg. ein wl. Farbstoff, das Indoïnblau, entsteht. In Anbetracht dieser Rk. und der Thatsache, daſs eine 15°/₀ige Lsg. von β-Naphtol in Acetin unverändert haltbar ist, empfehlen Vff. dieses Reagens auf Diazoverbb. Der Vorteil, den diese Lsg. vor der Anwendung des R-Salzes (β-naphtoldisulfosaures Na, —2·3·6) hat, besteht in der Farblosigkeit der Lsg. des β-Naphtols.

I.



II.



Aus der Thatsache, ob ein Phenol kuppelt oder nicht, lassen sich Anhaltspunkte für dessen Konstitution ableiten. Im allgemeinen reagieren Nitrodiazokörper besser auf Phenole. Läſst man ein Gemenge gleicher Moleküle von p-Nitrodiazobenzolchlorid und Diazobenzolchlorid auf β-Naphtol in irgend einem Lösungsmittel einwirken, so entsteht fast ausschlieſslich p-Nitrobenzolazo-β-naphtol. Es entstehen zwei verschiedene Farbstoffe, wenn man diazotiertes o-Mononitrobenzidin mit Salicyls. u. α_1-Naphtol-α_2-sulfons. kombiniert, u. wenn man die Ordnung der Operationen wechselt. Läſst man die Diazoverb. erst auf Salicyls. und dann auf die Sulfons. reagieren, so entsteht das sehr wertvolle *Anthracenrot* (DRP. 72867), während die umgekehrte Reihenfolge zu keinem industriellen Resultat führt. Da das o-Nitrotetrazodiphenylchlorid aus zwei Halbmolekülen bestehend gedacht werden kann, von denen das eine eine Nitrodiazoverb., das andere eine einfache Diazoverb. ist, so ist es dem oben gesagten entsprechend wahrscheinlich, daſs erst die Nitrodiazogruppe in Rk. tritt unter B. der Zwischenverb. der Formel I. Die Formel für das Anthracenrot ist daher Formel II. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 306—9. [2/8.*] Société francaise de couleurs d'aniline.) Hesse.

E. S. Smith, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylmethan.* Bei der Behandlung von Triphenylmethan mit rauchender Salpeters. erhielt der Vf. nicht wie Fischer (Liebig's Ann. **194**. 254 [1878]) Trinitrotriphenylmethan, sondern *Triphenylcarbinol*, $COH(C_6H_5)_3$, F. 161°. Reines, vieleicht noch etwas Bzl. enthaltendes Triphenylmethan wurde in Salpeters., D. 1,34, gegeben, etwas rauchende Salpetersäure wurde zugesetzt, die Mischung wurde einige Zeit stehen gelassen, einige Minuten auf

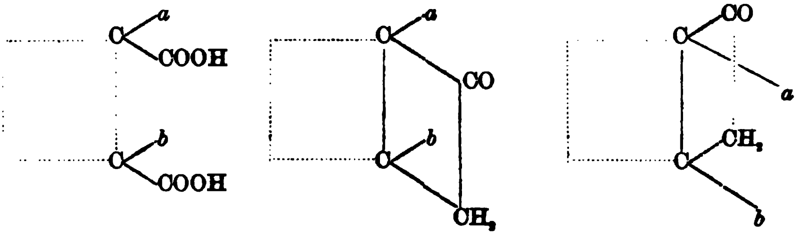
dem Sandbade erwärmt, W. wurde zugegeben, der rotgelbe Nd. wurde filtriert, von einer nach Nitrobzl. riechenden Fl. abgepreſst, durch Behandlung mit Eg. gereinigt und aus einem Gemisch von Eg. und Bzl., sodann aus Bzl. und zuletzt aus A. umkrystallisiert. Bei Wiederholung dieser Darstellungsweise unter mannichfachen Abänderungen gelang es nicht wieder, mehr als Spuren der Verb. zu erhalten. (Amer. Chem. J. **19**. 702. August. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Optische Inversion des Camphers.* (Kurzes Referat S. 301.) Von der Camphers. sind sechs isomere Modifikationen bekannt. Davon stehen die Camphers. zu den Isocamphers. in dem Verhältnis der Cis-Transisomerie und da nur die Camphers. leicht Anhydride zu geben scheinen, so enthalten sie die Konfiguration I, während den Isocamphers. die Konfiguration II. zukommt.

I. II.

Zwei von den beiden direkt oder indirekt verbundenen Kohlenstoffatomen, welche den beiden in der Camphers. enthaltenen geschlossenen Ringen gleichzeitig angehören sind nach der Ansicht von ASCHAN asymmetrisch, und diese as. C-Atome enthalten die Carboxylgruppe. Den Camphers. kommt demnach wahrscheinlich die Konfiguration III. zu und dem d- und l-Campher die Konfiguration IV. und V.

III. IV. V.

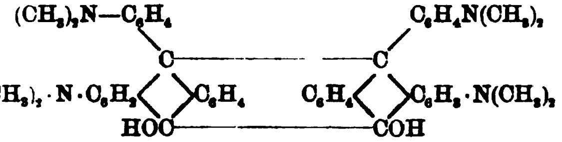


Da d-Campher zwei optisch isomere Sulfochloride bildet, muſs man die Annahme machen, daſs bei der Entstehung dieser Sulfochloride eine tiefgreifende Umlagerung stattfindet, indem nicht nur die Gruppen *a* und *b* aus einer rechten in eine linke Stellung übergehen, sondern gleichzeitig auch der ganze Komplex $—CO \cdot CH_2—$ eine entgegengesetzte Bewegung ausführt. Da sicher d-Camphersulfochlorid ein einfaches Substitutionsprod. des d-Camphers ist, und da die oben wiedergegebene Anschauung von ASCHAN die einzige ist, die für die Isomerien der Camphers. und des Camphers eine richtige Deutung giebt, so bleibt nur die Annahme, daſs thatsächlich bei der Inversion des Camphers eine Rotation eines Teiles einer geschlossenen Kette um einen anderen wie in Figur IV. und V. stattfindet. (J. Chem. Soc. London **71**. 956 bis 962. August.) BODLÄNDER.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Derivate der Camphersäure. Teil. II. Optisch inaktive Derivate.* (J. Chem. Soc. London **71**. 962—88. August. — C. **97**. II. 302.) BODLÄNDER.

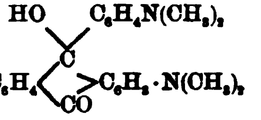
A. Haller und **A. Guyot**, *Über das symmetrische Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol und das entsprechende Oxanthranol.* Die Kondensation der Tetramethyldiamidodiphenylmethan-o-carbonsäure zu einem Anthranolderivat (vergleiche FISCHER, LIEBIG's Ann. **206**. 102) gelingt leicht bei Anwendung von Dimethylanilin als Lösungsmittel und $POCl_3$ als Kondensationsmittel. Das Einwirkungsprod. krystallisiert aus sd. Toluol in gelben Blättchen, $C_{48}H_{48}N_4O_2 + C_7H_8$, F. ca. 275°, welche bei 130° 1 Mol. Krystalltoluol verlieren. Die Verb. ist wie alle Anthranole leicht oxydierbar, wird beim Erhitzen phosphoreszierend infolge der Oxydation zu einem Oxanthranol, welches in H_2SO_4 mit roter Farbe l. ist, während die Anthranole sich mit gelber Farbe lösen. Aus der Bestimmung des Molekulargewichtes (gef. 630—650, ber. 712) und aus dem Umstand, daſs die Verb. mit 1 Mol. Toluol krystallisiert, ergiebt sich für die Verb. die Formel I.

I.

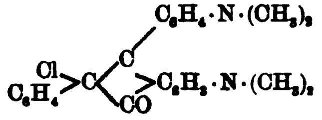


Tetramethyldiamidophenyloxanthranol (II.), entsteht bei der Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranols mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid. Es entsteht eine intensiv blaue Lsg., deren Farbe bei Zusatz von Minerals. nicht geändert wird. Die Lsg. entfärbt sich aber langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen unter Ausscheidung kleiner, weiſser Nadeln, F. 213°, ll. in Chlf. u. Nitrobenzol, swl. in A., Ä., Bzl. und Toluol. Aus der Best. des Molekulargewichtes (gef. 354—371, ber. 372) ergiebt sich für dieses Oxanthranol die Formel II. Der zuerst entstehende Farbstoff ist der Chlorwasserstoffsäureester (III.) des Carbinols. — Das

II.



III.



relativ beständige Chlorozinkat des Farbstoffes krystallisiert in kleinen Nadeln mit bronzefarbenem Reflex. — Die Eigenschaften des Oxanthranols stimmen mit den von O. FISCHER angegebenen Eigenschaften des Phtalgrüns **nicht** überein. Letzteres muſs also eine andere Konstitutionsformel haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 286—88. [2/8.*].) HESSE.

P. F. Trowbridge und **O. C. Diehl**, *Haloide und Superhaloide der Pyridine.* (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 322; C. **97**. I. 1060.) **Einwirkung von Br auf die Jodide des Pyridins.** Wird in wss. Lsg. von Pyridinjodhydrat mit Br beladene CO_2 eingeleitet, so entsteht ein beim Stehen krystallin werdender Nd. *Pyridinhydrojodiddibromid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot Br_2$ oder $C_5H_5N \cdot HBr \cdot JBr$, aus A. rötlichbraune, dünne Blättchen oder groſse, prismatische Tafeln, F. 172—175°, sll. in A., wl. in Chlf., kl. in W. Analog wird erhalten *Pyridinjodmethylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot Br_2$ oder $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot JBr$, hellorangene Krystalle, l. in A., Aceton, aus Aceton schlecht krystallisierend, unl. in W. u. Ä., aus absol. A. kurze, prismatische Nadeln, F. 61—62°. *Pyridinjodäthylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5JBr_2$ oder $C_5H_5N \cdot C_2H_5Br \cdot JBr$, orangegelbe Krystalle, l. in A., F. 25—26°; analog der vorigen Verb. unter Anwendung von Luft statt CO_2 erhalten. Bei den zwei letzten Verbb. ent-

steht zunächst ein Öl, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbad von Br befreit aus A. umkrystallisiert wird. — Einwirkung von Cl auf Jodide des Pyridins. Cl in eine wss. Lsg. von Pyridinjodhydrat eingeleitet, erzeugt einen flockigen Nd. *Pyridinjodhydrattrichlorid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot Cl_2$ oder $C_5H_5N \cdot HJCl_2 \cdot C_5H_5NHJ \cdot Cl_4$ oder $C_5H_5N \cdot HCl \cdot JCl \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot JCl_3$, aus A. gute Krystalle, F. 176°. Analog erhalten *Pyridinjodmethylattetrachlorid*, $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot Cl_4$ oder $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot JCl_3$, kanariengelbes Pulver, F. 185°, und *Pyridinjodäthylattetrachlorid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J \cdot Cl_4$ oder $C_5H_5N \cdot C_2H_5Cl \cdot JCl_3$, kanariengelbes Pulver, F. 123°.

Einwirkung von Br auf Pyridin. Werden Br-Dämpfe einer Lsg. von C_5H_5N in viel Chlf. bis zur Sättigung zugeführt, so scheidet sich in feinen, dunkelroten Nadeln ab *Pyridintetrabromid*, $C_5H_5N \cdot Br_4$, F. 58,5°, verliert an der Luft Br. *Pyridinbromhydrat*, $C_5H_5N \cdot HBr$, farblose, federige Schuppen, F. 200° unter Zers., zerfließlich, l. in A., Chlf., W., unl. in Ä., erhalten durch Neutralisation von C_5H_5N mit HBr. *Pyridinbrommethylat*, $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot {}^1/_2 H_2O$, aus Alkohol große, durchscheinende Krystalle, F. 135,5° unter geringer Zers., l. in W., A., Chlf., unl. in Ä., erhalten mittels Einleiten von CH_3Br in C_5H_5N unter Kühlung mit Eis und Salz. *Pyridinbromäthylat*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5Br$, weiße Krystalle, F. 111—112°, l. in W., A., unl. in Ä., erhalten durch Erhitzen von C_5H_5N und C_2H_5Br am Rückflußkühler. — Einwirkung von J auf Bromide des Pyridins. J in alkoh. oder in KJ-Lsg. verdrängt aus Pyridinbromhydrat Br unter B. von Jodiden, deren Zus. von der Temperatur und der angewandten Jodmenge abhängig ist. *Pyridinjodhydratperjodid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J$ (s. l. c.), und höhere Jodide wurden so erhalten. *Pyridinjodmethylattetrajodid*, $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot J_4$, bronzegrüne Krystalle, erhalten durch Einw. von wss. KJ- oder alkoh. J-Lsg. auf Pyridinbrommethylat. Analog wird erhalten *Pyridinjodäthylatperjodid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J \cdot J_4$ (?), als umkrystallisierbares Öl. — Einwirkung von Br auf Pyridinbromide. Einleiten von Br-Dämpfen in wss. Lsg. von Pyridinbromhydrat, bis die erst abgeschiedenen Krystalle wieder gel., führt zu *Pyridinhydrobromidperbromid*, $(C_5H_5N \cdot HBr)_2Br_2$, sehr beständige, dunkel orangefarbene, prismatische Krystalle, F. 125°. Wird die Bromierung bei B. der hellgelben Krystalle unterbrochen, so erhält man in diesen $C_5H_5N \cdot HBr \cdot Br$, F. 93°, aus A. gut krystallisierend. *Pyridinbrommethylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot Br_2$, dunkel orangene, krystalline Masse, F. 66°, l. in A., Essigäther, unl. in CS_2, Chlf., W., Ä.; zers. durch Aceton; erhalten durch Einleiten von Br-Dämpfen in wss. Lsg. von Pyridinbrommethylat, Vertreiben des Überschusses an Br auf dem Wasserbad u. Krystallisation aus A. Analog bildet sich *Pyridinbromäthylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2$, von gleichem Äußeren, wie die vorhergehende Verb., F. 35°.

Einwirkung von Cl auf Pyridinbromide. Cl in wss. Lsg. von Pyridinbromhydrat geleitet, erzeugt gelbe, unbeständige Krystalle. *Pyridinbromhydratperchlorid*, $C_5H_5N \cdot HCl \cdot BrCl$ (?), F. 51°. *Pyridinbrommethylatdichlorid*, $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot Cl_2$ oder $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot BrCl$, hellgelber Nd., unbeständig, analog der vorhergehenden Verb. erhalten, ebenso *Pyridinbromäthylatdichlorid*, blaßgelber Nd.; beide Dibromide werden durch weitere Chlorierung zu roten Ölen. — Einwirkung von Cl auf Pyridin. Lsg. von Pyridin in Chlf. mit trockenem Cl gesättigt, hinterläßt beim Verdunsten ein *braunes Öl*, welches durch Zusatz einiger Tropfen W. in ein weißes, flockiges Pulver, unl. in W., verwandelt wird; da diese Verb. aus KJ kein J frei macht, so liegt weder ein Perchlorid, noch ein Hypochlorit vor. — *Pyridinchlormethylat* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Einwirkung von J auf Pyridinchloride. Alkoh. J-Lsg. mit $C_5H_5N \cdot HCl$ im Überschuß giebt eine Cl-haltige, dunkle, krystalline Fällung, ist J im Überschuß, so entsteht *Pyridinjodhydrathexajodid*, $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_6$, F. 71°. *Pyridinjodmethylattetrajodid*, $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot J_4$, feine, dunkelgrüne Nadeln, als Öl ausgeschieden bei Zusatz von alkoh. J zu Pyridinchlormethylat, aus A. umkrystallisiert. Analog erhalten *Pyridinjodäthylatperjodid*, $C_5H_5N \cdot$

$C_5H_5J \cdot J_x$; x = >2; dunkelgrünes Öl. — Einwirkung von Br auf Pyridinchloride. C_5H_5N in überschüssiger verd. HCl gel., mit Br gesättigt, liefert orangegelbe, gute Prismen. *Pyridinbromhydratdibromid*, $C_5H_5N \cdot HBr \cdot Br_2 \cdot 2H_2O$; aus A., F. 118—120°. *Pyridinbromhydratperbromid*, $C_5H_5N \cdot HBr \cdot Br$, flache, goldene Nadeln, F. 88°, erhalten durch Bromieren von $C_5H_5N \cdot HCl$, gel. in Chlf. *Pyridinbrommethylatperbromid*, $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot Br$, F. 82—83°, erhalten durch Bromieren von $C_5H_5N \cdot CH_3Cl$. *Pyridinbrommethylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot CH_3Br \cdot Br_2$, aus A. orangene Nadeln, F. 55°, analog erhalten. *Pyridinbromäthylatdibromid*, $C_5H_5N \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2 \cdot 2H_2O$, braunrote Blättchen, F. 15°, analog erhalten. — Einwirkung von Cl auf Pyridinchloride führte zu keinem Perchlorid.

Die gewonnenen Resultate zeigen, daſs J im Überschuſs Br und Cl völlig verdrängt unter B. von Perjodiden. Br scheint aus den normalen Pyridinjodiden erst J zu verdrängen und dann mit diesem ein Bromojodid der normalen Pyridinbromide zu bilden; Cl wird vollständig durch Br verdrängt. Cl verdrängt zunächst J und Br völlig unter Bildung normaler Chloride, dann verbindet es sich mit dem verdrängten Haloid zu gemischten Superhaloiden der normalen Pyridinchloride. Br- und J-haltige Superhaloide geben an CS_2 J ab nach Art der Perjodide; Br- u. Cl-haltige geben analog an CS_2 Br ab. Wird. die alkoh. Lsg. eines Br u. J haltenden Superhaloides mit $Na_2S_2O_3$ titriert, zur Trockne verdampft u. die organische Substanz mit A. extrahiert, so findet sich in den rückständigen Na-Salzen Br und J. Zum Schluſs stellen Vff. die hier genannten und früher bekannten Halogenverbb. des Pyridins in einer Übersicht zusammen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 558—74. Juli. [21/5.] Chem. Lab. Univ. Michigan.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lapworth und **J. Norman Collie**, *Darstellung einiger Nitro- und Amidohydroxypikoline.* (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 146—47. [17/7.] — C. **97**. II. 490.) BODLÄNDER.

Battandier u. **Th. Malosse**, *Über ein neues Alkaloid.* Dasselbe wurde aus den jungen Zweigen und der Rinde von Retama sphaerocarpa isoliert. 1 kg der frischen Pflanze giebt 4 g Alkaloid. Das *Retamin*, $C_{15}H_{26}N_2O$, kryst. aus PAe. in langen Nadeln, aus A. in prismatischen Blättchen, F. 162°, $[\alpha]_D$ = +43,11°, bis +43,15°, l. in W. und Ä., ll. in Chlf.; 100 g absol. A. lösen 2,462 g, 100 ccm absol. A. lösen 1,964 g Retamin. Das Retamin schmeckt bitter, ist physiologisch unwirksam, färbt Phenolphtaleïn, zers. NH_3-Verbb. besonders in der Wärme, wirkt energisch reduzierend, giebt mit Wismutkaliumjodid einen Nd., wird durch $PtCl_4$ nicht gefällt, giebt mit Schwefelammon schwach die Sparteïnrk. — Die Salze krystallisieren schön, nur das Nitrat wurde in Form eines Firnis erhalten. Die untersuchten Salze enthalten pro Molekül Retamin ein oder zwei Moleküle einer einbasischen Säure. Der Formel nach wäre das Retamin ein Oxysparteïn, es ist aber von den bekannten künstlichen Oxysparteïnen verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 360—62. [9/8.*].) HESSE.

Johannes Mörbitz, *Zur Kenntnis der würzenden Bestandteile von Capsicum annuum L. und Capsicum fastigiatum Bl.* Die pulverisierten Früchte werden mit kaltem PAe. vollkommen entfettet und dann mit Ä. extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wird mit der zur Verseifung nötigen Menge KOH behandelt und abermals mit Ä. extrahiert. Der Rückstand des zweiten Ätherextraktes liefert, aus sd. PAe. umkrystallisiert, krystallinische Massen von *Capsacutin.* Das Capsacutin ist in den Cayennefrüchten zu 0,05—0,07% enthalten, repräsentiert deren scharfes Prinzip und entspricht nach Vf. der Formel $C_{35}H_{54}N_3O_4$. Der Geschmack dieser Substanz ist ein auſserordentlich scharfer u. noch in einer Verdünnung von 1:11000000 zu spüren. Das Capsacutin ist weder ein Glucosid, noch eine S., ist wl. in W. und PAe., l. in allen übrigen Mitteln. (Pharm. Z. f. Ruſsland **36**. 299—301. 313—16. 327—31. 341—46. 369—76. 18/5. 25/5. 1/6. 8/6. 22/6.) FROMM.

Physiologische Chemie.

G. Guérin, *Über eine organische, manganreiche Verbindung aus dem Holzgewebe.* Bei zwei- bis dreitägigem Macerieren von Sägespänen mit 1%iger KOH-Lsg. erhält man eine stark braun gefärbte Fl., welche beim Behandeln mit einem geringen Überschuß von HCl einen reichlichen, flockigen Nd. liefert. Das Prod. wird mit schwach salzsäurehaltigem W. ausgewaschen (reines W. wirkt zers.), durch Lösen in NH_3, Fällen des Filtrates mit HCl und Waschen des gefällten Nd. gereinigt. Die so erhaltene, hellbraune Substanz ist eisenfrei, stickstoffhaltig u. zeigt einen großen Gehalt an Mn, P und S. Das aus Buchenholz erhaltene Prod. hatte z. B. folgende Zus.: 52,762% C, 5,04% H, 4,60% N, 0,666% S, 1,297% P und 0,402% Mn. Alle Baumarten enthalten ähnliche Substanzen, welche die Eigenschaften von *Nukleïnverbindungen* zeigen. Wahrscheinlich existiert das Mn in dieser Form in dem Holzgewebe aller Pflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 311—12. [2/8.*].) Hesse.

O. Loew, *Richtigstellung, Protoplasma betreffend.* Vf. verteidigt Kossel gegenüber, welcher die Ansichten von Loew und Bokorny, betreffend die Proteïnstoffe der lebenden Materie, durch Baumann für widerlegt hält, noch einmal seine Auffassung, die er bereits in Pflüger's Arch. **30**. 363 in Erwiderung auf Baumann's Angriffe präzisiert hat. Den Hauptwert legt Vf. darauf, daß durch seine Verss. mit Pflanzenzellen das Vorkommen eines äußerst labilen, silberreduzierenden Eiweißkörpers in vielen Pflanzenzellen sichergestellt ist. (Chem.-Ztg. **21**. 586—87. 21/7. Tobio.) Meyer.

Thomas B. Osborne, *Betrag und Eigenschaften der Proteïde der Maissamen.* Nach den aus seinen früheren Arbeiten bekannten Verff. isolierte Vf. aus Maismehl:

	Prozente	Mit N. Prozente
Proteïd, l. in 2%ig. K_2CO_3-Lsg.	3,15	15,82
Zeïn	5,00	16,13
Sll. Globulin	0,04	15,25
Edestin	0,10	18,10
Maysin	0,25	16,70
Proteose	0,06	17,00

Die *Maisproteose* wird durch HNO_3 aus wss. Lsg. als schwerer, beim Erwärmen mit gelber Farbe l. Nd. gefällt, durch Erhitzen der wss. Lsg. koaguliert, durch NaCl teilweise, durch NaCl und Essigs. völlig gefällt; giebt abweichend von anderen Proteosen violette Biuretrk., mit $CuSO_4$ liefert die wss. Lsg. nur eine Trübung. Vf. hält die früher von ihm als Maisalbumin beschriebene Substanz (Journ. Americ. Chem. Soc. **14**. 20; C. **92**. I. 559) für identisch mit dieser Proteose. *Maysin*, ein Globulin, ll. in sehr verd. Salzlsgg., kann deshalb durch W. völlig aus Maismehl ausgezogen werden, in 10%ig. NaCl-Lsg. koaguliert es bei 70°, niedergeschlagen, verliert es schnell seine Löslichkeit in Salzlsgg. Das andere sll. Globulin koaguliert in 10%ig. NaCl-Lsg. bei 62°. Das *Maisedestin* koaguliert in 10%ig. NaCl-Lsg. selbst beim Kochen nur teilweise. *Zeïn* wird dem Maismehl durch h. A. entzogen, ll. in A., D. 0,820, diese Lsg. verdampft, hinterläßt Zeïn als durchsichtige Haut, unl. in W., absol. A., wl. in $<$50%ig. A., ll. in 95%ig. Methylalkohol u. im Propylalkohol des Handels, l. in Glycerin bei 150°, wird darin bei 200° noch nicht verändert, l. in Essigs., Eg., unl. in 0,5%ig. Na_2CO_3-Lsg. u. 0,2%ig. HCl, ll. in 0,1—0,2%ig. KOH-Lsg. ohne Umwandlung in Alkalialbumin; die alkoh. Lsg. wird nicht gefällt durch

Tannin, Pikrins., Trichloressigs., Bleiessig, $AgNO_3$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, Quecksilberjodidjodkalium. Die alkoh. Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$ versetzt, verdampft, hinterläßt ein farbloses, am Licht tief rot werdendes Häutchen, HCl erzeugt in dieser Lsg. erst nach langem Stehen eine Trübung. Die alkoholische Lsg. reduziert $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, $K_6Fe_2Cy_{12}$ wird nicht reduziert. Pepsin mit HCl wandelt Zeïn um in Proteosen u. Peptone. In 75%ig. A. ist $[\alpha]_D = -35°$, in Eg. $-28°$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 525—32. Juli. [12/4.].) SCHMITZ-DUMONT.

Gabriel Bertrand, *Über die oxydierende Wirkung der Mangansalze und über die chemische Konstitution der Lakkase.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 753—56. 5/8. — C. **97**. II. 177.) HESSE.

J. de Rey-Pailhade, *Existenz des von G. Bertrand in der Konstitution der Oxydasen angenommenen Proteïnkörpers.* Nach der Unters. von BERTRAND (S. 177) ist in den Oxydasen eine Proteïnverb. der Formel $R''H_2$ vorhanden. Die vom Vf. 1889 entdeckte und *Philothion* genannte Substanz (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **3**. 171; C. **90**. I. 682) hat die von BERTRAND angegebenen Eigenschaften (vgl. Société de Biologie **1894**. 455). Diese Verb. ist sehr verbreitet. Sie befindet sich in den Samenkeimen, worin die Lakkase nur in geringer Menge vorhanden ist. Dagegen enthalten die an Lakkase sehr reichen Blätter kein oder wenig Philothion. Die Existenz des Philothions ist ein weiterer Beweis der Oxydationstheorie von BERTRAND. Das Philothion spielt bei den Respirationserscheinungen eine große Rolle. Fein zerschnittene tierische Gewebe verlieren an der Luft ihr Philothion infolge von Oxydation. Das Philothion ist infolge der leichten Abgabe von H ein kräftiges Reduktionsmittel und wird seinerseits leicht, insbesondere in Ggw. von Lakkase, oxydiert. Durch das Vorkommen des Philothions und analoger Substitutionsprodd. in den lebenden Organismen in Ggw. von Mn und anderer unbekannter Substanzen wird der Respirationsmechanismus als eine Reihe von Verbb. und Zerss. zwischen diesen Substanzen mit entgegengesetzten, chemischen Wirkungen erklärt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 756—57. 5/8.) HESSE.

M. Bialobrzeski, *Über die chemische Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Hämins und Hämatins.* Vf. stellt Hämin und Hämatin nach den Methoden von SCHALFEJEW u. KLOETSCHA dar u. findet diese Verbb. identisch mit dem Hämin und Hämatin, das nach der Methode von NENCKI u. SIEBER dargestellt wird. Alle auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate liefern diejenigen analytischen Werte, welche NENCKI und SIEBER für diese Verbb. angegeben haben. (Ref. nach Pharm. Z. f. Rußland **36**. 376—78. 22/6.) FROMM.

Willard G. van Name, *Der Leim aus weißem Bindegewebe.* Zur Darst. von Leim aus der Achillessehne des Ochsen wurde diese zerkleinert, in Thymolwasser aufgeweicht und fünf Tage unter Thymolzusatz mit $^1/_4$%iger Sodalsg. und Pankreasauszug bei 40° digeriert. Nach Auswaschen bis zum Verschwinden der alkal. Rk. wurde durch Kochen aus dem Collagen Leim erhalten, der durch Fällen mit A. und wiederholtes Lösen in W. u. Fällen mit A. gereinigt wurde. Die Analysen ergaben im Mittel: C = 50,11%, H = 6,56%, N = 17,81%, S = 0,256%, O = 25,24%, Asche = 0,325%. In einem Präparate wurde 0,025% Phosphor gefunden. Der Schwefelgehalt war also nicht größer als im Elastin. (Journ. of exper. med. **2**. I. 127; Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 308—9. 24/7. Ref. A. LÖWY.) SIEGFRIED.

A. A. Panormoff, *Über Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine.* Bei Konzentration einer neutralisierten und mit Am_2SO_4 abgesättigten Lsg. von Taubeneiweiß scheiden sich nacheinander zwei Albumine von verschiedenen Eigenschaften ab, das eine krystallinisch und in einer 27%ig. Am_2SO_4-Lsg. l., das andere in letzterer unl. Es wurde vorderhand nur ersteres, seine Hydrochloro- und

Hydrobromoderivate, sowie seine spezifische Rotation untersucht. Es ist in allen Eigenschaften von dem Hühnereiweifs durchaus verschieden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 372. Sitzungsbericht. [25/5.*] Petersburg.) PINKUS.

A. Ponsot, *Über die Kryoskopie der Milch u. der Flüssigkeiten des Organismus.* Vf. bespricht die Unterschiede der Resultate, welche einerseits WINTER, andererseits BORDAS und GÉNIN bei der kryoskopischen Unters. der Milch erhielten. Ein Teil der Differenzen ist auf ungenaue Arbeitsweise zurückzuführen. Es ist notwendig, dafs die Autoren bei weiteren Unterss. irrtumsfreie kryoskopische Bestimmungen machen. Aber wenn auch die Unterss. ganz genau angestellt werden, so ist die Anwendung der Kryoskopie zum Nachweis von Milchverfälschung nicht geeignet. Nach den von WINTER selbst zugegebenen Differenzen von 0,02 können gewisse Milchsorten zu 4—5% verfälscht werden, ohne dafs die Verfälschung kryoskopisch nachweisbar ist. Auch kann die Verfälschung in gewissen Grenzen mit Salzlsgg. gemacht werden, so dafs der E. nicht geändert wird.

Erstarrung der Flüssigkeiten des Organismus. Nach den Unterss. von WINTER haben eine grofse Reihe von Fll. des Organismus denselben E., sie sind äquimolekular, und der Organismus befindet sich im osmotischen Gleichgewicht. Diese gewifs wichtigen Schlufsfolgerungen erscheinen dem Vf. nicht hinreichend begründet. 1. Die Differenzen der EE. der Fll. des Organismus sind zu grofs, um als Schwankungen um einen Gleichgewichtszustand betrachtet werden zu können. — 2. Zwei Lsgg. mit demselben E. sind im allgemeinen nicht äquimolekular. — 3. Zwei Lsgg., welche bei bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur denselben E. haben, sind bei diesem Druck und der Erstarrungstemperatur im osmotischen Gleichgewicht, aber sie sind es nicht allgemein bei allen Temperaturen und bei der Temperatur, welche im Organismus vorhanden ist. — 4. Wenn zwei Lsgg. eine Differenz von 0,01 in ihrem E. aufzeigen, so mufs die weniger konzentrierte auf die konzentriertere einen Überdruck von 0,11 Atmosphären ausüben, damit die Fll. im osmotischen Gleichgewicht sind. Im allgemeinen wird dieser Überdruck gröfser sein, und darf derselbe nicht vernachlässigt werden, wenn man sagen will, dafs der Organismus sich im osmotischen Gleichgewicht befinde. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 757—60. 5/8.) HESSE.

Berthelot, *Zucker- u. Wärmebildung im Tierkörper.* Die B. von Zucker neben Kohlens. aus Fett geht nach folgender allgemeinen Gleichung vor sich:

$$xC_aH_bO_c + yO = zC_6H_{12}O_6 + uCO_2 + vH_2O.$$

Hierbei kann z = O und u = O sein. Für beide Fälle erhalten wir bei der Verbrennung von Stearin folgende Gleichungen:

$$\text{I. } C_{57}H_{110}O_6 + 81^1/_2O_2 = 57CO_2 + 55^1/_2O,$$
$$\text{II. } C_{57}H_{110}O_6 + 24^1/_2O_2 + 2H_2O = 9^1/_2C_6H_{12}O_6.$$

Im ersteren Falle verbraucht 1 g Stearin 2,93 g Sauerstoff und erzeugt 2,508 g Kohlens. und 0,99 g W.; im zweiten Falle verbraucht 1 g Stearin 0,881 g Sauerstoff und 0,64 g W. und bildet 1,921 g Zucker. Bei der B. von Glykogen statt Zucker werden 0,152 g W. verbraucht und 1,729 g Glykogen gebildet. — Würde von dem Stearin das Glycerin zu Zucker verwandelt, so verliefe die Rk. nach folgender Gleichung:

$$2C_{57}H_{110}O_6 + 157O_2 = C_6H_{12}O_6 + 108CO_2 + 104H_2O.$$

Man hat behauptet, dafs die Winterschläfer aus ihrem Körperfett Zucker bilden; der Beweis hierfür ist jedoch noch nicht geliefert. Die Menge des Zuckers der Gewebe der Tiere beträgt nur einige Tausendstel ihres Körpergewichtes, während der Fettgehalt durchschnittlich 18% des Körpergewichtes beträgt. Es genügt also nicht,

einige Tausendstel Zucker oder Glykogen nachzuweisen, um zu beweisen, daſs beinahe die ganze Menge des Fettes in Zucker übergeführt wird. Am Ende des Winterschlafes müſsten ca. 30% des Körpergewichtes an Zucker in den Tieren enthalten sein, wenn thatsächlich die Fette nur in Zucker übergeführt würden.

Die Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung von Stearin gebildet wird, beträgt 9,6 Cal. für 1 g, die bei der Verbrennung unter B. von Zucker u. keiner Kohlens. nur 2,4 Cal., also etwa den vierten Teil. Der gebildete Zucker würde noch 7,2 Cal. für das Gramm Stearin und 3,8 Cal. für das Gramm Zucker liefern. Bei der B. von Kohlens. werden 3,4 Cal. für 1 g Kohlens. frei. — Die Verbrennung des Zuckers im Tierkörper kann auf einmal vollständig oder in mehreren Phasen geschehen. Würde der Traubenzucker vollständig zu A. und Kohlens. verbrannt und das Stearin zunächst vollständig zu Traubenzucker oxydiert, so würden für 1 Mol. Stearin 314 Cal. gebildet. Für 1 Mol. gebildete Kohlens. würde die Wärme ca. 16,5 Cal., d. h. für 1 g Kohlens. 0,375 Cal. betragen. Würde der Zucker vollständig in A. und Kohlens. zerlegt, so wäre der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O} = \frac{19}{49} = 0,39$. Wird Stearin lediglich zu Zucker oxydiert, so ist, da keine Kohlens. gebildet wird, der respiratorische Quotient = 0. Er schwankt also zwischen 0 und 0,39, wenn aus Stearin Zucker entsteht und dieser in A. und Kohlens. zerlegt wird, ohne daſs die Sauerstoffmenge variiert. Deshalb ist der respiratorische Quotient nicht maſsgebend für die Beurteilung der Wärmebildung im Tierkörper.

Wird der A. weiter oxydiert, so kann aus dem Aldehyd Essigs. oder Oxals. entstehen, ohne daſs Kohlens. gebildet wird. Da hier der Sauerstoffverbrauch ein verschiedener ist, variiert der respiratorische Quotient, ohne daſs die Menge der gebildeten Kohlens. schwankt. Die gebildeten Wärmemengen stehen also in keinem Verhältnis zum respiratorischen Quotienten.

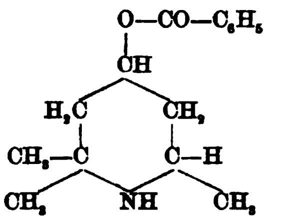
Die Oxydation der Stearins. kann successive erfolgen, indem sich Verbb. unter Sauerstoffaufnahme, etwa Dicarbons., u. Wasserstoffabgabe bilden, ohne daſs Kohlens. entsteht. In diesem Falle wird ebenfalls Wärme frei, ohne daſs dementsprechend der respiratorische Quotient beeinfluſst wird.

Bei der Verbrennung der Eiweiſskörper ist zu berücksichtigen, daſs der Stickstoff, mit einem Teil des Kohlenstoffes, etwa $^1/_8$ desselben, ausgeschieden wird. Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung des Stickstoffes zu Ammoniak gebildet wird, ist nicht unbedeutend, obgleich sie nur durch Wasseraufnahme geliefert wird; sie ist nach der Wärmemenge, die bei der Verseifung der N-Teile entsteht, zu schätzen. Wird Eiweiſs lediglich zu Kohlens. u. Harnstoff oxydiert, so verbrauchen 100 g Eiweiſs 139,2 g Sauerstoff und liefern 35,4 g Harnstoff, 37,3 g W. und 166,5 g Kohlens. Entsteht nur Zucker und keine Kohlens., so verbrauchen 100 g Eiweiſs 18 g Sauerstoff u. 30,9 g W. und liefern 35,4 g Harnstoff u. 113,5 g Traubenzucker. Im ersteren Falle giebt 1 g Eiweiſs ca. 4,6 Cal., im zweiten ca. 0,3 Cal. Die 1 g verbrauchtem Sauerstoff entsprechende Wärmemenge würde 3,3 Cal. im ersten Falle, 6 Cal. im zweiten Falle betragen. Der respiratorische Quotient wäre im ersten Falle = 0,9, im zweiten Falle = 0, er schwankt also für eine Wärmemenge von 3,3 Cal. bis 6 Cal. zwischen 0,9 und 0.

Die Beurteilung der bei der Verbrennung der Fette, Kohlehydrate und Eiweiſskörper im tierischen Körper entstehenden Wärmemengen darf nicht nach einer Bestimmung des respiratorischen Quotienten geschehen, sondern muſs auf Grund der Kenntnis der entstehenden Oxydationsprodd. erfolgen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **11.** 555—74. August.) SIEGFRIED.

Gaetano Vinci, *Über das Eucain B (Benzoyl-trans-Vinyldiacetonalkamin).* Nachdem früher (VIRCHOW's Arch. **145**. 78; C. **96**. II. 394) über die physiologische

Wirkung des Eucains, des n-Methyl-Benzoyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters, berichtet und gezeigt worden ist, daſs das Eucain, wie nach seiner Konstitution zu erwarten war, sehr ähnlich wie das Cocain wirkt, teilt jetzt Vf. die Resultate von Verss. über die physiologische Wirkung des Benzoyl-trans-vinyldiacetonalkamins, des Eucains B:



mit. — Wirkung auf die Applikationsstelle. In 2—3%iger Lsg. auf die Schleimhäute gebracht oder unter die Haut gespritzt, bewirkt es wie gleich konz. Eucain- oder Cocainlsgg. vollkommene örtliche Analgesie und Anästhesie, Herabsetzung der Reflexerregbarkeit und bei Bepinselung der Zunge auch der Geschmacksempfindung. Anästhesie der Hornhaut u. Bindehaut tritt nach Einträufelung von 3—4 Tropfen der 2%igen Lsg. in das Auge ein; sie beginnt 1 bis 3 Minuten nach der Einträufelung und ist nach 15—30 Minuten verschwunden. Bei Kaninchen und Meerschweinchen wirkt das Eucain B intensiver als das Cocain, bei Hunden nicht. Die Pupille wird nur nach Einträufelung gröſserer Mengen (12 bis 20 Tropfen) der Eucain B-Lsg. bei Hunden und Meerschweinchen um ein geringes eweitert. In wesentlich geringerem Grade als das Cocain bewirkt das Eucain B eine vorübergehende Trübung der Cornea.

Wirkung auf den gesamten Organismus. Cocain und Eucain wirken auf das Zentralnervensystem zuerst erregend, dann lähmend. Eucain B wirkt auch auf das peripherische Nervensystem, und zwar curareartig auf die Endigungen der motorischen Nerven. Die Toxizität des Eucains B ist viermal geringer als die des Cocains und weniger als $^2/_3$ des Eucains. — Wirkung auf das Herz und den Kreislauf. Sowohl bei intravenöser als subkutaner Anwendung wird der Puls verlangsamt, und zwar auch nach Durchschneidung der Vagi, so daſs die Pulsverlangsamung durch eine Herabsetzung der Erregbarkeit der excitomotorischen Ganglien des Herzens bedingt ist. Der Blutdruck wird erniedrigt. — Wirkung auf Bakterien. Vergleichende Verss. mit Cocain, Eucain u. Eucain B mit Staphylococcus pyogenes aureus und albus und mit Bacillus pyocyaneus ergaben, daſs Eucain B u. Eucain, vor allem das erstere, die Entwicklung der Kolonien wesentlich hemmt, eine Eigenschaft, die das Cocain nicht besitzt. — Klinischer Teil. Die Verss. ergaben eine gleiche Wirkung auf das menschliche Auge wie auf das tierische und zeigen, daſs das Eucain B ebenso wie das Eucain und das Cocain verwendbar u. letzterem oft vorzuziehen ist. (Virchow's Archiv **149**. 217—35. Berlin. Pharmakologisches Institut der Universität.) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Einige weitere Versuche über das Verhalten der Mineralien zu den Röntgen'schen X-Strahlen.* Im Anschluſs an seine früheren Unterss. (Jahrb. für Mineral. **1896**. II. 87—106; C. **96**. II. 553) veröffentlicht der Vf. das Verhalten einiger weiterer Mineralien zu den X-Strahlen. Die Vergleiche der Durchlässigkeit wurden mit Hilfe der Zoth'schen Skala und eines 80 mm langen, 1—8 mm dicken Quarzkeiles, dessen Durchlässigkeit sich zu der des Stanniols wie 1 : 31 verhält, durchgeführt. Phenakit gehört in Gruppe I (vollkommen durchlässig) noch vor Borsäure (Durchlässigkeit zu der des Stanniols etwa 1 : 45). Olivin gehört in Gruppe VI (fast undurchlässig) (1 : 15). Zoisit gehört neben Kalkspat in Gruppe VI (1 : 14). Idokras gehört in Gruppe V (wenig durchlässig). Diopsid kommt dem Topas nahe (Gruppe IV

[halb durchlässig]). Titanit gehört in Gruppe VI (1 : 19). Spodumen (Hiddenit) verhält sich wie Diopsid. Vom Korund erhielt Vf. für den Saphir zu Stanniol das Verhältnis 1 : 40—45, für den Rubin 1 : 38—42. Stark grün gefärbte Smaragde scheinen etwas undurchlässiger zu sein, als farblose Berylle. (Jahrb. für Mineral. **1897**. I 256—57.) HAZARD.

S. L. Penfield u. **A. Frenzel**, *Über die Identität von Chalcostibit (Wolfsbergit) und Guejarit und über Chalcostibit von Huanchaca (Bolivia).* LASPEYRES stellte den rhombischen Chalcostibit von Wolfsberg im Harz so auf, daſs die vollkommene Spaltbarkeit der Basis parallel läuft, und fand alsdann das Axenverhältnis (wenn die Indizes 6, 12, 7 gewählt werden) 0,5283 : 1 : 0,6364. Der Chalcostibit von Guejar in Spanien wurde auf Grund einer nicht eben genauen Analyse von CUMENGE als selbständiges Mineral (Guejarit, $Cu_2S \cdot 2Sb_2S_3$) betrachtet, die Winkelmessungen führen aber, wenn die oben erwähnte LASPEYRES'sche Aufstellung gewählt wird, auf das Verhältnis 0,5242 : 1 : 0,6377. Bei D. 4,959 fand FRENZEL die Zus. 1., deren Zahlen sehr genau dem von der Chalcostibitformel $Cu_2S \cdot Sb_2O_3$, geforderten Verhältnis S : Sb : (Cu_2 + Pb + Fe) = 4 : 2 : 1 entsprechen. Es liegt hiernach absolut kein Grund vor, dem Mineral von Guejar eine Selbständigkeit zuerkennen zu wollen. — Der Chalcostibit von Huanchaca in Bolivia bildet prismatische Krystalle von der Zus. 2. deren Axenverhältnis als 0,5312 : 1 : 0,639 55 ermittelt wurde. Dieses Axenverhältnis dürfte das genaueste für die Substanz sein, der die unter 3. angegebenen Werte entsprechen.

	S	Sb	Cu	Pb	Fe	Summe
1.	26,28	48,86	24,44	0,58	0,42	100,58
2.	26,20	48,45	24,72	—	—	99,37
3.	25,87	48,50	25,63	—	—	100,00.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **4**. 27—35. Sheffield Scientific School.) HAZARD.

H. W. Fairbanks, *Die Zinnlagerstätten von Temescal in Süd-Californien.* Die Zinnlager befinden sich nahezu in der Mitte einer Granititmasse, welche von feinkörnigen Granitgängen durchschwärmt wird. Mit dem Granitit stehen — wohl etwas jüngere — Porphyre in Verb., während beide von Quarziten, Glimmerschiefern und Konglomeraten unbekannten Alters umlagert werden. Durch den Granit u. angrenzende Teile des Porphyrs laufen geradezu unzählige Spalten in im allgemeinen nordöstlicher Richtung, in denen eine schwarze M. zur Ablagerung gelangt ist. Die so entstehenden Adern sind gewöhnlich schmal, die das meiste Zinn führende aber gewinnt im Cajalcohügel eine geradezu enorme Mächtigkeit. Fast durchweg werden die Adern von Turmalin und Quarz zu gleichen Teilen ausgefüllt, lokal gesellen sich zu denselben die Zinnerze. Die mächtigeren Adern haben einen unregelmäſsigen Verlauf und stecken oft büschelförmig im Granit, die abgebaute war 6—8 Fuſs mächtig, ihre Ausfüllungsmasse drusig. Augenscheinlich wurde der Granitit gelöst durch heiſse Mineralsolutionen, welche diesen ihren Gehalt in den entstehenden Spalträumen zur Ablagerung brachten, u. zwar das Zinn unter jedenfalls ganz besonderen Umständen, denn dasselbe hat sich, als Oxyd die Gangmasse imprägnierend oder in Adern und Nestern zusammengehäuft, im allgemeinen auf die Gangmitte beschränkt, bis jetzt bloſs in drei Gängen auffinden lassen. Der Abbau ist äuſserst wechselvoll im Erfolg, bald überraschender Reichtum, bald taube Gangmasse. Die Analyse eines wahrscheinlich recht reinen und reichen Gangerzes hat folgende Zahlen geliefert:

SiO_2	WoO_3	SnO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO
9,82	0,22	76,15	0,27	13,54.			

(Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **4**. 39—42. 9/7.) HAZARD.

W. Lindgren, *Monazit von Idaho.* Die goldführenden Kiese des Idahobassins sind pleistocänen oder neogenen Alters und sind Verwitterungsprodd. von Graniten und mit diesen vergesellschafteten Ganggesteinen. Überall bleibt hier mit dem Golde ein gelbes oder braungelbes Mineral zurück, welches sich als Monazit ergeben hat. Während dieses Mineral sich reichlich in den Granit- und Gneifsgesteinen und Goldlagern der südlichen appalachischen Berge, hier u. da in den nördlichen atlantischen Staaten, in Brasilien, im Ural und anderwärts gefunden hat, ist das eben erwähnte das erste aus den westlichen Vereinigten Staaten bekannt gewordene Vorkommnis. Beim Waschen des Kieses wurde die Ggw. folgender Mineralien konstatiert: Ilmenit, Zirkon, Quarz, Granat und wachsglänzender, bisweilen Krystallflächen aufweisender Monazit. Obwohl derselbe reichlich zugegen ist, dürfte er doch höchstens bei der Goldgewinnung als Nebenprod. gelten können. In den gefundenen 48$^0/_0$ Ceroxyden wurden 1,20$^0/_0$ Thoroxyd gefunden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4.] **4.** 63—64. 9/7. Washington.) HAZARD.

Max Adler, *Beiträge zur Kenntnis des gefällten kohlensauren Kalkes.* Es werden eine Reihe Verss. über die Beständigkeit des aus $(NH_4)_2CO_3$- u. $CaCl_2$-Lsg. gefällten Aragonits mitgeteilt, welche folgendes ergeben: Die labile Aragonitform des $CaCO_3$ wird um so stabiler, je konzentrierter die Ammoncarbonatlsg. ist; die Konzentration der $CaCl_2$-Lsg. ist von bedeutend geringerem Einflufs. Wurde Ammoncarbonatlsg. von solcher Stärke benutzt, dafs bei Zusatz der $CaCl_2$-Lsg. eine dick gelatinöse M. entstand, die erst nach langem Umrühren dünnflüssig wurde, so konnte die Temperatur der Ammonlsg. bis 32° gesteigert, die Ca-Lsg. h. angewendet werden, ohne dafs Umwandlung in Calcit eintrat. Bei Anwendung verd. Ammonlsg. darf die Temperatur nicht 22° überschreiten, da sonst die aus NH_4HCO_3 sich entwickelnde CO_2 schnelle Umwandlung des Aragonits, bezw. direkte B. von Calcit verursacht. Je kälter die Lsgg., desto kleiner die Aragonitkrystalle. Aus den verd. Lsgg. fällt er als perlschnurartig aneinandergereihte mkr. Krystalle; der getrocknete u. gemahlene Nd. ist von schön glänzendem Ansehen, aufserordentlich leicht u. zu losen Klumpen ballend. Der aus konz. Lsg. fallende gelatinöse Aragonit, noch leichter als der vorgehende, besteht aus einzelnen winzigen Kügelchen; Vf. bezeichnet ihn als *Perlkalk.* Frisch gefällter Aragonit blieb unter 2 Atm. Druck unverändert; bei 4—5 Atm. begann vom Rande des Prefskuchens aus Umwandlung in Calcit. Der frisch in konz. Lsg. gefällte Aragonit hielt sich in der konz. NH_4Cl-Lsg. vier Tage unverändert, der aus verd. k. Lsg. gefällte wandelte sich in der überstehenden Fl. bereits nach wenigen Stunden um, wenn die Fl. völlig neutral; war sie durch Ammoncarbonat alkal., so war der Aragonit stabiler. Zusatz von Gipswasser zu der k. verd. Fl. machte ihn so beständig, wie den aus konz. Lsg. gefällten. Während der mit Sodalsg. gefällte Aragonit gegen Trocknungstemperaturen bis zu 100° recht beständig ist, darf der mit Ammoncarbonat bereitete höchstens bei 60° getrocknet werden; die Trocknung wird durch kräftigen warmen Luftstrom mit Vorteil beschleunigt, da längere Einw. von 60° Umwandlung einleitet. (Z. angew. Ch. **1897.** 431—34. 15/7. Szczakowa.) SCHMITZ-D.

B. K. Emerson, *Mineralien von Massachusetts. Babingtonit* kleidet, vergesellschaftet mit Epidot, Natrolith, Chabasit u. Quarz, Spalten im Gneifs von Buckland aus. Die sämtlich gestreiften Flächen der sehr kleinen Krystalle gestatten keine genauen Messungen. Bestimmt wurden {001}, {110}, $\{1\bar{1}0\}$, $\{2\bar{2}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Zus. 1. mit B_2O_3 in Spuren. — *Biotit* von Goshen hat nach STEIGER die Zus. 2. — *Almandin* von Goshen hat die Zus. 3 und eine merkwürdige Struktur, indem, vom Zentrum ausgehend, sich sechs radiale Bänder von Quarzkörnern in das sonst klare Material ziehen, das allmählich durch einen sehr feinen, zu einem Maximum anwachsenden Staub wolkig wird. Darum zieht sich ein äufserst klares Band mit Ausläufern in die Kanten. — *Gedrit*, die Varietät des Anthophyllits mit Aluminium, kommt als

Gestein in Warwick vor. Braune Krystalle mit Einschlüssen von Rutil u. mäfsigem Pleochroismus. Optisch negativ. Zersetzt zu Steatit. 4a. Zus. des von dem Gestein getrennten Minerals, 4b. Zus. des Gesteines. — Von *Serpentin* werden folgende Analysen angegeben: 5. Serpentin von Grauville, pseudomorph nach Enstatit, 6. dunkelgrüner von Rowe, 7. schwarzer, bastitführender von Russel, 8. dunkelgrüner, chromitführender von Nord-Blandford, 9. grauer Serpentin in Talk von Chester, 10. strohgelber, faseriger, ringsum nach Olivin pseudomorpher Serpentin von Middlefield (5. bis 9. Steiger, Analytiker, 10. Frl. H. P. Cook).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO
1.	52,48	Sp.	1,91	—	23,24	
2.	36,96	0,91	21,15	—	2,80	15,54
3.	37,30	0,24	21,84	—	0,98	32,62
4a.	47,86	0,63	14,09	—	0,33	13,41
4b.	50,65	0,50	13,03	Sp.	0,27	12,67
5.	37,82	Sp.	0,61	0,19	7,92	1,15
6.	40,42	—	1,86	0,28	2,75	4,27
7.	36,94	Sp.	0,50	0,33	6,04	1,94
8.	39,14	—	1,18	0,33	4,46	3,14
9.	33,87	—	0,77	0,38	2,81	4,25
10.	40,27	—		5,74[1]		—

[1]) Kein Cr_2O_3.

	FeS_2	NiO	CoO	MnO	MgO	CaO
1.	—	—	—	0,37	1,55	19,31
2.	—	—	—	—	7,87	0,23
3.	—	—	—	1,86	2,50	3,19
4a.	—	—	—	0,14	19,89	0,57
4b.	—	—	—	0,15	19,96	1,73
5.	—	0,45	0,05	—	37,94	—
6.	0,43	0,53	Sp.	Sp.	35,95	0,66
7.	—	0,40	—	Sp.	38,33	—
8.	—	0,47	Sp.	—	41,45	—
9.	—	0,33		0,04	38,57	—
10.	—	—	—	—	40,00	—

	K_2O	Na_2O	H_2O		P_2O_5	SO_3	CO_2	Summe
1.	—	—	0,11[1])	1,03[2])	—	—	—	100,00
2.	7,47	1,00	2,93		—	—	—	96,86
3.	—	—	—		—	—	—	100,53
4a.	0,06	0,93	2,46		0,05	—	—	100,42
4b.	0,04	1,37	2,96		Sp.	—	—	100,33
5.	Sp.		0,75[3])	12,50[4])	Sp.	—	—	99,38
6.	Sp.		0,21	10,51	Sp.	Sp.	1,44	99,31
7.	—		0,71	12,07	Sp.	0,20	1,85	99,31
8.	—		0,34	9,48	0,02	—	—	100,01
9.	—		0,38	7,00	Sp.	0,20	10,82	99,42
10.	—		0,69	13,61	—	—	—	100,31.

[1]) Bei 105°. — [2]) Über 105°. — [3]) Bei 100°. — [4]) Über 100°.

(Bulletin of the U. St. Geological Survey **126**. 1895; Z. Krystall. **28**. 502—4. Ref. WASHINGTON.) HAZARD.

A. G. Högbom, *Mineralien von Alnö.* 1. *Bariumhaltiger Orthoklas*, analysiert von SAHLBOHM; 2. *Melanit*, analysiert von SAHLBOHM; 3. *Zirkon*, analysiert von HOLMQUIST.

	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
1.	62,10	—	—	19,46	—	Sp.	—
2.	31,15	6,73	—	3,14	23,83		0,58
3.	29,68	Sp.	64,94	—	—	1,15	0,28

	MgO	CaO	BaO	K_2O	Na_2O	Glühverlust bez. H_2O	Summe
1.	1,08	0,89	1,45	12,85	1,19	0,67	99,69
2.	—	33,44	—	—	0,68	—	99,93
3.	—	—	—	—	—	3,86	99,91

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 100. 1895; Z. Krystall. **28**. 506. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Celsian, ein dem Anorthit entsprechender Bariumfeldspat von Jacobsberg.* Bariumhaltige Feldspäte sind seit langem von den Jacobsberger Mangangruben bekannt, das hier beschriebene Mineral ist der bisher unbekannte reine Bariumanorthit, $BaAl_2Si_2O_8$, der mit feinkörnigem Schefferit und Manganophyll zusammen vorkommt. Härte über 6. D. 3,37. Krystalle wurden bisher nicht gefunden, dagegen gute Spaltbarkeit nach (001), ziemlich gute nach (010) und weniger deutliche nach (110) und (1$\bar{1}$0), sowie das trikline System konstatiert. MAUZELIUS erhielt an dem bei 100° getrockneten Material:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO
32,43	26,55	0,12	39,72	0,23	0,11

K_2O	Na_2O	H_2O	F	O entspr. F	Summe
0,22	0,16	0,64	0,64	0,27	100,55.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 578. 1895; Z. Krystall. **28**. 511—12. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

G. Lindström, *Analyse des Edingtonits von Bölet.* Vf. fand neuerdings das sehr seltene Mineral bei den Mangangruben von Bölet in Westergothland in Schweden. Aufser den unten angegebenen Verbb. wurde Cl nachgewiesen, dagegen hatte die Prüfung auf F, Sr und Li keinen Erfolg. Von dem W. werden 3,82% bei 100° abgegeben. Falls das Mineral nicht zu stark erhitzt wird, nimmt es das allmählich abgegebene W. wieder auf, dies geschah nach einer Erhitzung auf 155° unter Dekrepitation und Umwandlung in eine wollähnliche M. D. 2,782.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MnO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
36,37	20,06	0,04	29,99	0,16	0,06	0,20	0,21	13,12	100,21.

(Öfvers. Vet.-Akad. Förh. **18**. 469. 1896; Z. Krystall. **28**. 512—13. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

M. Tolstopiatow, *Über die Einschlüsse in Topaskrystallen vom Ural, von Brasilien und Sachsen.* Die von Topas eingeschlossenen Turmalinkrystalle sind in den zentralen Partien klein und spärlich, während sie sich nach der Peripherie zu anreichern und auch eine beträchtlichere Gröfse erreichen. Zur Erklärung zieht Vf. die

Ansichten von Beudant heran, nach denen zwischen zwei krystallisierenden Substanzen ein gewisser Antagonismus herrscht, u. krystallinische Einschlüsse die Form des Grundkrystalls beeinflussen. Das plötzliche Abscheiden grober Kryställchen übt eine störende Einw. auf die Krystallisation der Grundsubstanz aus, während die feineren keine bemerkbare Störung der krystallogenetischen Kräfte, welche sich überhaupt mit der Gröfse eines Krystalles mehr und mehr abschwächen, hervorbringen. Demzufolge beobachten wir im zentralen Teil der Topaskrystalle nur sehr selten Einschlüsse, und zwar sehr feiner Kryställchen des Turmalins, gleichwie keine individualisierte Absonderung der Topassubstanz, während die letztere im peripherischen Teile in Globulen und feinen Kryställchen zonenweise individualisiert erscheint und zahlreiche Turmalinkryställchen enthält. Die eingeschlossenen Turmalinkrystalle weisen in der Regel einen pyramidalen Habitus auf, sowie krumme, verzerrte Flächen und zahlreiche Fissuren, nur wenige kleine, besonders nahe am Zentrum des Grundkrystalls liegende Kryställchen erscheinen prismatisch ausgebildet. (Verhandlungen der kaiserlich russischen mineralogischen Gesellschaft [II.] **33**. 289—306. 1895; Z. Krystall. **28**. 517—18. Ref. Karnojitzky.) Hazard.

P. v. Jeremejeff, *Über vier Pseudomorphosen aus uralischen Fundorten.* Vf. beschreibt folgende von ihm konstatierte Pseudomorphosen: 1. Vom glimmerhaltigen Thon nach Granat vom Ufer des Flusses Issetj; 2. von thonhaltigem Roteisenerz nach Granat aus dem Bogoslowsk'schen Bergrevier; 3. von einem Aggregat kleiner Epidote nach Olivin aus dem Schischimgebirge und 4. von Kaliglimmer nach Andalusit aus dem Granit in der Umgegend des Dorfes Juschakowa im Ural. Bei der letzteren Pseudomorphose stellt der silberweifse Glimmer parallele Verwachsungen von zahlreichen Krystallen dar, welche {001}, {110}, {010} zeigen u. teils aufgewachsen, teils in der Richtung der Spaltungsflächen von {110} des Andalusits eingewachsen erscheinen, während die Flächen {001} des Glimmers denen von {110} des Andalusits parallel gehen und die Kombinationskanten (001):(110) des ersten Minerals sich in der Richtung der Kanten von {110} des zweiten lagern. (Verhandlungen der kaiserl. russischen mineralogischen Gesellschaft [II.] **33**. 11—13. 1895; Z. Krystall. **28**. 521. Ref. Karnojitzky.) Hazard.

P. v. Jeremejeff, *Über Pseudomorphosen von Brauneisenstein und Goethit nach verschiedenen Mineralien russischer Fundorte.* Vf. giebt eine Liste aller 26 bis jetzt an russischen Vorkommnissen bekannten Pseudomorphosen des Brauneisensteins und Goethits an, wobei die pseudomorphosierten Substanzen nach Dana's System geordnet werden. Es sind Pseudomorphosen 1. von Brauneisenstein nach Bleiglanz (Beresowsksche Grube am Ural), 2. nach Blende (Sadanskische Grube am Kaukasus), 3. nach Magnetkies (Mjednorudjanskische Grube in der Nähe von Nischnij-Tagilsk), 4. nach Eisenkies (Beresowsksche Grube, Goldseifen des Urals und Sibiriens), von Goethit nach Eisenkies (Ural und Jenisseijsche Goldseifen), 6. von Brauneisenstein nach Markasit (Umgegend vom Kynowskschen Bergwerk u. vom Uïlskschen Fort), 7. nach Fahlerz (Beresowsksche Grube), 8. nach Cuprit (Uralsche u. Altaijsche Kupfergruben), 9. nach Eisenglanz (Uralsche und Sibirische Goldseifen), 10. nach Magneteisenerz (ebenda), 11. nach Rutil (Sassuchin's Goldseife im Troïzkschen Distrikt), 12. nach Brookit (Innokjentjew'sche Goldseife beim Flufs Algiak im Gouvernement Jenisseij), 13. nach Diaspor (Kossoïj-Brod, Ural), 14. nach Kalkspat (Ural, Altai, Nertschinsk), 15. nach Dolomit (ebenda), 16. nach Breunerit und Magnesitspat (Beresowsksche Grube, Adun-Tschilon), 17. nach Siderit (Jeljnicksche Grube im Ural, Salaïrsksche Grube), 18. nach Smithsonit (Oljkusch, Prov. Semipalatinsk, Altai, Nertschinsk), 19. nach Aragonit (Trjoch-Swjatitjeljeïsche Grube im Bezirk Nertschinsk), 20. nach Cerussit (Beresowsksche und Syrjanowsksche Gruben), 21. nach Granat (Berg Blagodatj am Ural), 22. nach Olivin (Nadeschda-Nikolaewsche Seife, Distrikt Krasnojarsk),

23. nach Galmei (Altai, Nertschinsk), 24. nach Lirokonit, eine neue Pseudomorphose überhaupt, (die Umgegend der Preobraschenskschen Kupfergrube im Südural) 25. nach Skorodit (Beresowsksche Grube) und 26. nach Baryt (Tschuvaschsche Grube im Slatoustschen Bergrevier). (Verhandlungen der kaiserlich russischen mineralogischen Gesellschaft [II.] **33**. 51—53. 1895; Z. Krystall. **28**. 524—25. Ref. KARNOJITZKY.)

HAZARD.

Bibliographie.

Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. Sechste, verbesserte und vermehrte Auflage. Hamburg 1897. 8. Mark 3.

Boriani, L., Introduzione alla Storia della Farmacia in Italia. Fascicolo I. Bologna 1897. 8. S. 1—237. Mark 3,50.

Briggs, W., Synopsis of non-metallic Chemistry. 2. edition, revised by W. H. HURTLEY. London 1897. 8. 98 SS. cloth. Mark 1,70.

Casadevante, M. F. La Práctica del Análysis quimico en las Orinas. Con prólogo de C. CHICOTE. San Sebastian 1897. gr. 8. 84 SS. Mark 2.

Credner, H., Elemente der Geologie. Achte neubearbeite Auflage. Leipzig 1897. gr. 8. XVIII. und 797 SS. mit 607 Holzschnitten. Mark 15.

Deventer, C. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. VAN'T HOFF. Leipzig 1897. 8. 168 SS. Mark 3,50.

Giustiniani, E., e Scognamiglio, G., Nozioni di Analisi chimica qualitativa. Napoli 1897. 8. 70 SS. mit 18 prospetti. Mark 4.

Glahn, C. J., Die Fabrikation aller Haus-, Schmier-, Toilette- und medizinischen Seifen, auf Grund praktischer Erfahrungen zusammengestellt. Leipzig 1897. 8. Mark 10.

Hanssen, C. J. T., Reform chemischer und physikalischer Berechnungen. Mit Vorwort von G. KARSTEN. München 1897. 4. 71 SS. Mit 25 Tabellen u. 10 Diagrammen. Mark 6.

Hartwich, C., Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche. Berlin 1897. gr. 8. VII. und 469 SS. Mark 12.

Helm, G., and Morgan, J. L. R., Principles of mathematical Chemistry. London 1897. 8. 236 SS. cloth. Mark 6,70.

Hewitt, E. H., Organic Chemical Manipulation. London 1897. 8. 272 SS. cloth. Mark 7,70.

Joannis, A., Cours élémentaire de Chimie, professé à la Faculté des Sciences de Paris. Fascicule IV: Analyse chimique. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 1,50.
L'ouvrage complet, 4 fascicules, av. figures. Mark 7,20.

Jollivet-Castelot, F., Comment on devient Alchimiste. Traité d'Hermétisme et d'Art spagyrique, basé sur les clefs du Tarot. Paris 1897. 12. XXIII. et 420 SS. Mark 5,20.

Keychler, A., Les Théories physico-chimiques. Bruxelles 1897. 8. 281 SS. M. 5,20.

Mazzara, Lezioni di Chimica, anno 1896—97. Parma 1897. 8. 213 SS.

Miron, F., Les Huiles Minérales. Pétrole, Schiste, Lignite. Paris 1897. 8. 188 SS. av. 25 figures Mark 2,20.

Panaotovic, J., Das Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Leipzig 1897. 8. 124 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 3,60.

Report, 33. annual, by the Chief Inspector of Alkali etc. Works for 1896. London 1897. 8. Mark 2.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. AHRENS. Band II. Heft 3—5: **Grünhut, L.**, Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897. gr. 8. S. 71—186. Mark 3.

Thompson, S. P., Die dynamoelektrischen Maschinen. Übersetzt von C. Grawinkel, 5. Auflage, besorgt von K. Strecker und F. Vesper. Halle 1897. gr. 8. Mit Tafeln und Abbildungen. — Heft 9—12: IX. SS u. S. 695—790. Mit 5 Tafeln. Jedes Heft Mark 2.

Das jetzt vollständige Werk (2 Teile) 799 SS. mit 19 Tafeln und 520 Abbildungen Mark 24.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte. 68. Versammlung zu Frankfurt a. M., 21.—26. Sept. 1896. Herausgegeben im Auftrage des Vorstandes und der Geschäftsführer von A. Wangerin und O. Taschenberg. Teil II: Abteilungssitzungen (1. Naturwissenschaftliche, 2. Medizinische Abteilungen). Leipzig 1897. gr. 8. 279 u. 646 SS. Mark 15.

Weiler, W., Wörterbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Hand- und Nach schlagebuch zur Erklärung, Erläuterung und Beschreibung der elektrischen und magnetischen Ausdrücke, Gesetze, Vorgänge, Apparate, Instrumente und Maschinen. (In ca. 16 Heften.) Leipzig 1897. gr. 8. — Heft 1: IV. SS. u. S. 1—40. Jedes Heft Mark 0,75.

Wiedemann, E., und **Ebert, H.**, Physikalisches Praktikum, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Braunschweig 1897. gr. 8. XXXV. und 490 SS. mit 316 Holzschnitten. Mark 9.

Wirkner, C. G. v., Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. Hamburg 1897. gr. 8. 38 SS. Mark 0,75.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Verfahren und Apparate n. gen. **Samuel Guest Merrick**, Philadelphia, u. **Henry Lucius Washburn**, New-York, *Kondensationsapparat mit rotierenden Rohrschlangen.* Der App. besteht aus zwei geschlossenen, von einander getrennten, mit der Waschfl. zum Teil gefüllten Kammern. In der einen der Kammern befindet sich über dem Flüssigkeitsspiegel das zu kondensierende, bezw. mit der Fl. behufs Absorption etc. in Berührung zu bringende Gas. In diesen Raum münden die weiten Enden mehrerer horizontal gelagerter Spiralrohre, welche von einer Flüssigkeitskammer durch die Scheidewand hindurch in die andere reichen. Bei ihrer Rotation drücken die weiten Enden beim Eintauchen in die Waschfl. einen Teil des Gases u. der letzteren nach der anderen Kammer hinüber, indem Gas und Fl. durch das Spiralrohr hindurchgehen, wobei eine innige Berührung beider untereinander stattfindet; das nicht absorbierte Gas entweicht aus der zweiten Kammer durch ein im Deckel angebrachtes Abzugsrohr. (Patentbl. **18**. 410. DRP. 91 709. 31/12. 95.)

Solvey & Co., Brüssel, *Filtertrommel.* Diese horizontal in einem Flüssigkeitsbehälter gelagerte, von aufsen durch die Trommelwand nach innen unter Vakuum filtrierende Filtertrommel ist in radiale Kammern geteilt, von denen je die gröfsere Anzahl mit der inneren, den Abflufs des Filtrats vermittelnden Vakuumkammer in Verb. steht, während die kleinere Anzahl bei der Rotation der Trommel am tiefsten Punkt des Flüssigkeitsbehälters mit einer Druckluftleitung in Verb. kommt, so dafs in diesem Augenblick das in diesen Kammern befindliche Filtrat in den Flüssigkeitsbehälter zurückgedrückt wird, wodurch das Filtermaterial gereinigt wird. (Patentbl. **18**. 410. DRP. 91 710. 3/3. 96.)

Wilhelm Zarges, Grofs-Gerau, und **Gebr. Conn**, Hamburg, *Misch- und Rührapparat.* (DRP. 91 716. 17/6. 96.)

Hans v. Helmolt, Grünau, Mark, *Gefäfse aus platiniertem Porzellan etc. für chemische Zwecke.* Man trägt auf das Porzellan eine Schicht von Glanzplatin auf, brennt sie ein und verstärkt sie darauf galvanisch. Die sonst zu gleichem Zweck verwandte Zwischenschicht von Gold oder Silber, die leichter schmilzt, ist somit vermieden worden. (Patentbl. **18**. 459. DRP. 92 707. 5/10. 95.)

Elektrochemie. **Charles Pollak**, Frankfurt a. M., *Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden.* Als Elektrolyt wird hier eine alkalische oder neutrale Lsg. benutzt, und die Platten werden vor dem Gebrauche durch besondere Behandlung (Beizen und Formieren mit Schwachstrom) mit einer gleichmäſsigen Isolierschicht versehen. (Patentbl. **18.** 413. DRP. 92 564. 14/1. 96.)

William White Jacques, Newton, Mass., V. St. A., *Verfahren, um Elektrizität unmittelbar aus Kohle oder kohlehaltigen Stoffen zu erzeugen.* Die eine Elektrode bildet ein aus reinem Eisen hergestelltes u. den Elektrolyten (Ätzkali oder -natron) enthaltendes Gefäſs. Die andere Elektrode ist aus Kohle hergestellt. Der Elektrolyt wird erhitzt, und mittels einer Pumpe wird Sauerstoff oder atmosphärische Luft in feinen Strahlen durch eine Brause unterhalb der Kohlenelektrode in den Elektrolyten gepreſst, der infolge dessen mit Sauerstoff gesättigt wird und diesen auf die Kohle überträgt. Die sich bildende Kohlens. entweicht zum Teil durch eine im Deckel des elektrolytischen Gefäſses befindliche Öffnung. (Patentbl. **18.** 446. DRP. 92 327. 4/3. 96.)

Graydon Poore, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse.* Zur Erzielung regelmäſsiger elektrolytischer Metallnd. wird der Elektrolyt aus einer die Anode bildenden Düse auf die frei im Raume aufgehängte, zweckmäſsig hin und her bewegte Kathode in Form von Strahlen aufgespritzt. Die von der Kathode ablaufende Fl. wird zur Auffrischung ihres Salzgehaltes durch ein unterhalb der Kathode angeordnetes, mit dem entsprechenden Salz angefülltes, durchlässiges Gefäſs geführt und sodann durch eine Pumpe zur Anode zurückgeleitet. (Patentbl. **18.** 419. DRP. 91 515. 26/8. 96.)

Henry Blackmann, New-York, *Anode für elektrolytische Zwecke.* Die Anode besteht aus einer gegossenen Platte von magnetischem Eisenoxyd (Magnetit, Ilmenit), die zweckmäſsig unter gleichzeitiger Benutzung eines geeigneten Fluſsmittels hergestellt wird. Ein geeignetes Material für eine solche Anode ist die sogen. schwarze Schlacke (black slag), welche als Hauptbestandteil magnetisches Eisenoxyd enthält. Es genügt auch, wenn nur die mit dem Elektrolyten in Berührung kommenden Teile der Anode aus magnetischem Eisenoxyd hergestellt sind, also z. B. die Anode aus einer Eisenplatte besteht, die mit einer durch Guſs hergestellten Schicht von magnetischem Eisenoxyd überzogen ist. (Patentbl. **18.** 475. DRP. 92 612. 7/8. 95.)

Pierre Dronier, Paris, *Elektrodenanordnung bei Apparaten zur Elektrolyse im Schmelzfluſs.* Sowohl die Anoden als auch die Kathoden sind in abwechselnden Reihen im Inneren des Deckels an je einem leitenden isolierten Rost aufgehängt. Der Deckel wird durch diese Anordnung nicht, wie bisher, von sämtlichen Elektroden, sondern nur von den beiden Stromzuleitungen durchsetzt. (Patentbl. **18.** 466. DRP. 91 897. 4/6. 96.)

Hermann Mehner, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Cyangas.* Eine feuerfl. Cyanidschmelze, z. B. von Cyanbarium, wird mittels einer Kathode aus Kohle, die zum Glühen gebracht wird, elektrolysiert, unter gleichzeitigem Zuleiten von gasförmigem Stickstoff an der Kathode. An der Anode scheidet sich Cyangas aus, an der Kathode dagegen wird Cyanbarium unter Verbrauch des zugeführten Stickstoffs und des Kohlenstoffs der Elektrode regeneriert. Das Glühen der einen Elektrode erreicht man durch entsprechende Belastung ihres Querschnittes mit Strom. (Patentbl. **18.** 428. DRP. 91 814. 15/6. 95.)

Eduard Jordis, München, *Elektrolytisches Dekapierverfahren.* Die nach Patent Nr. 92 132 verwendeten elektrolytischen Lsgg. von Milchs. u. deren Salzen, besonders von milchsaurem Ammon, werden zum Beizen der zu galvanisierenden Metallgegenstände benutzt. (Patentbl. **18.** 452. DRP. 92 560. 10/3. 96.; Zus.-Pat. zu 92 132. 5/6. 95.; vgl. C. **97.** II. 399.)

Wasserreinigung. **August Herman Kohlmeyer**, St. Louis, Miss., V. St. A., *Wasserfilter.* Ein vom Zulaufrohr abgezweigter Teil des zu reinigenden W. setzt eine Kippvorrichtung in Thätigkeit, die durch Öffnen und Schlieſsen von Ventilen den Wasserzutritt abwechselnd öffnet u. sperrt. Das W. filtriert unter Druck durch poröse Scheidewände und sammelt sich in einer besonderen geschlossenen Kammer,

woselbst es die vorhandene Luft zusammendrückt. Nach Umschaltung der Ventile wird ein Teil des filtrierten W. von der zusammengepreſsten Luft durch die Filtermasse zurückgedrückt und reinigt sie hierdurch. (Patentbl. **18**. 426. DRP. 91 903. 11/12. 95.)

M. Friedrich & Glaſs, Leipzig, *Abwasserreinigung*. Das nach dem Verf. des Hauptpatentes durch Kohle geklärte Abw. soll vor seiner Filtration durch eine gehörige Lüftung noch besonders gereinigt werden. Man erreicht solche dadurch, daſs man das Abw. über eine schräge, gerauhte Fläche hinflieſsen läſst. Die hierbei erfolgende Oxydation und Sedimentierung der verschiedenen Verunreinigungen trägt wesentlich zur Entlastung der Filter bei. (Patentbl. **18**. 442. DRP. 92 424. 7/11. 96.; Zus.-Pat. 88 504. 27/8. 95.)

Sauerstoff. **H. Lapointe**, Paris, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft*. Bei dem bekannten Sauerstoffgewinnungsverf. aus Ätznatron u. Mangansuperoxyd nach Tessié du Motay läſst sich nur ein durch Stickstoff verunreinigter Sauerstoff erhalten. Einen davon freien Sauerstoff erhält man dagegen, wenn man zwischen die Oxydations- und die Reduktionsperiode noch eine dritte Phase einschaltet, bestehend in der vorübergehenden Anwendung eines Vakuums. Die nötigen Umsteuerungen der Ventile besorgt eine Daumenwelle.)Patentbl. **18**. 428. DRP. 92 008. 23/7. 95.)

Metalle. **Richard Schneider**, Dresden, *Einrichtung zur gleichzeitigen Gewinnung von Blei und Zink*. Zwecks gleichzeitiger Gewinnung von Blei und Zink aus bleihaltigen Zinkerzen nach dem Destillationsverf. erhalten die Retorten auſser der am oberen Ende angeordneten Zinkvorlage am unteren Ende eine Vorlage für das Blei. (Patentbl. **18**. 416. DRP. 91 898. 21/6. 96.)

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, vormals Wilhelm Grillo, Oberhausen, und **M. Liebig**, Neumühl-Hamborn, *Verfahren zur Abscheidung von Metallen aus ihren Schwefelverbindungen*. Die zweckmäſsig erhitzten Schwefelerze werden in geschlossenen Gefäſsen mit fl. Eisen behandelt, wobei eine Bindung des Schwefels durch das Eisen und eine Verflüssigung des ausgeschiedenen Metalles (z. B. des Zinks) durch den durch die Spannung der in Freiheit gesetzten Metalldämpfe hervorgerufenen Druck erzielt wird. (Patentbl. **18**. 416. DRP. 92 243. 3/7. 97.)

R. A. Hadfield, Sheffield, *Verfahren zum Zähemachen von Manganstahlgüssen*. Die Guſsstücke werden in einen kalten Ofen eingelegt und in diesem durch allmähliches Anheizen langsam bis auf Orangeglut (920°) gebracht. Das Erwärmen muſs um so langsamer erfolgen, je dicker die Gegenstände sind. Die erhitzten Guſsstücke werden schlieſslich mit k. W. abgeschreckt. (Patentbl. **18**. 461. DRP. 92 653. 8/8. 96.)

Phosphate. **August Nitsch** und **Oskar Heymann**, Breslau, *Verfahren zum Trocknen u. gleichzeitigen Zerkleinern von Superphosphat*. Das noch reaktionswarme Superphosphat wird in schräg gelagerte Siebtrommeln gebracht, die vorteilhaft mit einer Klopfvorrichtung versehen sind, wobei dem hindurchfallenden, fein zerteilten Superphosphat zur völligen Trocknung eventuell ein Strom heiſser Luft entgegengeführt wird. (Patentbl. **18**. 461. DRP. 92 758. 4/1. 96.)

C. H. Knoop, Dresden, *Verfahren zur Überführung der Phosphorsäure natürlicher dreibasischer Phosphate in die citratlösliche Form*. Dreibasische Phosphate, wie Phosphorite, Knochen etc., werden im Gemenge mit Vitriolen (Eisen- oder Magnesiumsulfat) einer nur mäſsigen Temperatur (ca. 250°) ausgesetzt, so daſs hierbei ein Freiwerden von Schwefelsäure aus den Sulfaten nicht stattfindet. Statt der Sulfate können auch die Kiesabbrände aus Schwefelsäurefabriken zur Anwendung gelangen. (Patentbl. **18**. 461. DRP. 92 759. 10/6. 96.)

Glas und Thonwaren. **Burgun Schverer & Cie.**, Meisenthal, Lothringen, *Verfahren zur Herstellung von bemalten Hohlglasgegenständen*. Die nach diesem Verf. hergestellten Hohlglasgegenstände sollen das Aussehen der sogenannten echten Antiken haben. (DRP. 92 709. 21/2. 96.)

Jos. **Engels**, Hammerthal a. d. Ruhr, *Regulierbare Abmefsvorrichtung für die Materialien zur Brikettfabrikation.* (DRP. 91 734. 9/6. 96.)

Julius **Matern**, Charlottenburg, *Verschlufs für Öfen mit ununterbrochenem Brennkanal.* (DRP. 91 828. 13/9. 96.)

H. **Hinze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Cement und Cementmörtel aus Rückständen von der Aluminiumsulfatfabrikation.* Der Rückstand von der Aluminiumsulfatbereitung wird gut ausgewaschen u. bei gelinder Wärme vorsichtig getrocknet, bis der Wassergehalt ca. 25°/₀ beträgt. Darauf wird der so vorbereitete Rückstand mit ungelöschtem gebrannten Kalk vermischt und vermahlen. Es entsteht ein vollständig trockenes, lockeres Pulver, da der gebrannte Kalk die in dem Rückstand noch enthaltene Feuchtigkeit aufnimmt. (Patentbl. **18**. 425. DRP. 92542. 1/11. 94.)

William **Owen**, London, *Verfahren zur Herstellung von Kunststein unter Druck.* In die Druckkammern wird Luft mit einem geringen Überdruck von 1—2 Atmosphären eingedrückt, welche durch die bei der Abbindung der in den Formkästen befindlichen Kunststeinm. entstehende Wärme erhitzt und zur Expansion gebracht wird. Der dadurch entstehende Druck genügt, die Formkasten von dem von innen heraus wirkenden Druck der M. so weit zu entlasten, dafs sie nicht gesprengt werden können. (Patentbl. **18**. 425. DRP. 92 571. 31/1. 95.)

C. C. **Schirm** u. Otto **Lessing**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung keramischer Massen.* Die M. besteht aus etwa 6 Tln. fein gemahlenem Porzellan oder sonstiger gebrannter M., 1 Tl. Gips und 1 Tl. Flufs, der je nach der durch den Brand zu gebenden Härte in seinem F. variieren kann. Durch den Gipsgehalt bindet die M. gut ab, u. infolge der Verwendung gebrannten Materials schwindet sie weder beim Trocknen, noch beim Brennen erheblich. (Patentbl. **18**. 441. DRP. 92816. 19/8. 96.)

Brenn- und Leuchtstoffe. Wilhelm **Bragrock**, Berlin, *Apparat zur Herstellung von Acetylengas.* (DRP. 91 607. 25/9. 95.)

Bauermeister & Bell, Luzern, *Apparat zum Reinigen u. Aufspeichern von Gas.* Die Gassammelglocke umschliefst ringförmig einen im Bassin derselben aufrecht stehenden Hohlcylinder, welcher der Glocke als Führung dient u. in seinem Inneren, über einander angeordnet, die üblichen Gasreinigungsvorrichtungen (Wascher, Skrubber, Trockenreiniger) birgt, und durch welchen das Gas vor seinem Eintritt in die Glocke hindurchpassiert. (Patentbl. **18**. 433. DRP. 91 608. 18/6. 96.)

Berlin-Anhaltische Maschinenbauaktiengesellschaft, Berlin, *Neuerung an Umlaufreglern.* (DRP. 91 609. 23/6. 96.)

Karl J. **Mayer**, Barmen, *Anlage zum Aufbereiten von Kohle.* (DRP. 91 980. 1/5. 96.)

Rudolf **Langhans**, Berlin, *Glühkörper, welche aus vanadinhaltigem Zirkonoxyd, bezw. Thoroxyd bestehen.* Der aus vanadinhaltigem Zirkonoxyd, bezw. Thoroxyd bestehende Glühkörper soll schwer sintern. Je nach dem gewünschten Farbenton des Lichtes wird ein Zirkonerdesalz, bezw. Thorerdesalz in der wss. Lsg. eines Vanadinsalzes oder des Vanadinpentoxydes gel. u. mit der Lsg. in gewöhnlicher Weise weiter verfahren. Für weifses Zirkonlicht werden 99,6 Zirkonoxyd u. 0,4 Vanadinpentoxyd benutzt. (Patentbl. **18**. 463. DRP. 92 021. 27/6. 96.)

Gespinnstfasern. Jules **Lekeur**, Verviers, *Carbonisiermaschine.* (DRP. 91 723. 31/8. 95.)

Papier. Viggo **Drewsen**, Fort Edward, Grafsch. Washington, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Gasen und Flüssigkeiten unter Druck, insbesondere beim Sulfitkochprozefs.* Die Gase u. die mitgerissene Fl. werden unter Druck in einen Separator geführt, wo die Fl. durch ihre eigene Schwere sich von den Gasen trennt. Die Fl. wird durch ein am unteren Ende des Separators angebrachtes U-förmiges Rohr von solcher Höhe abgeführt, dafs der Gegendruck der Flüssigkeitssäule die Erhaltung des Druckes im App. ermöglicht. Die Gase dagegen entweichen aus einem in der Decke des Separators angebrachten Rohre (Patentbl. **18**. 438. DRP. 92 229. 5/8. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Aug. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 11. 15. September.

Anorganische Chemie.

Hamberg, *Krystallform des Platoäthylsulfinjodids.* Vf. ermittelte das Axenverhältnis zu 1,472 : 1 : 0,990, ac = 89° 34½′. Publiziert in KLASON's Beiträgen zur Kenntnis der Platinsäthylsulfidverbb. (vgl. C. **95**. II. 440). (Öfvers. Vet.-Akad. Förh. **1895**. 312; Z. Krystall. **28**. 514. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

W. Palmaer, *Krystallform einiger Iridiumverbindungen. Iridiumpentaminbromonitrit*, $Ir(NH_3)_5Br(NO_2)_2$, rhombisch, 0,969 : 1 : 1,535. Gewöhnlich nach der a- oder b-Axe verlängerte Krystalle mit {101}, {011}, {110}. — *Iridiumpentamintrijodid*, $Ir(NH_3)_5J_3$, rhombisch, 0,993 : 1 : 1,552, pyramidale Krystalle mit {101}, {011}, {001}. — *Iridiumhexaminchlorid*, $Ir(NH_3)_6Cl_3$, schließt sich dem von KLEIN untersuchten Luteokobaltchlorid so vollständig an, daſs Vf. die Berechnung eines eigenen Axenverhältnisses nicht für notwendig hielt. Die Verb. krystallisiert demnach monoklin mit 0,5843 : 1 : 0,6502, ac = 57° 31′. — *Iridiumhexaminnitrat*, $Ir(NH_3)_6NO_3$, krystallisiert tetragonal, isomorph mit Luteokobaltnitrat, a : c = 1 : 1,042. {001}, {111}, {331} (vgl. C. **96**. I. 240). (Inaugural-Diss. der Univ. Upsala **1895**; Z. Krystall. **28**. 514—15. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

A. Leduc, *Über die Atomgewichte des Stickstoffs, Chlors u. Silbers.* Zur Basis seiner Berechnungen nimmt Vf. O = 16 und C = 12,004 (VAN DER PLAAT). Er bestimmt dann genau das D. von N und CO, bezogen auf Luft, zu 0,9671, resp. 0,9670. Aus diesen Zahlen berechnet er N = 14,005. Er bespricht eingehend die Differenz seiner Zahl von der von STASS ermittelten Zahl für N = 14,044. Bezüglich der Einzelheiten dieser Darlegungen sei auf das Original verwiesen. Es ergeben sich schlieſslich folgende Atomgewichtszahlen: O = 16 (Basis), N = 14,005, H = 1,0076, Cl = 35,470, Ag = 107,916, S = 32,056 (STASS). (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 299—301. [2/8.*].) HESSE.

Berthelot, *Über den Beginn der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff.* Die Angaben über das Eintreten einer Rk. beim Erhitzen von H und O und über die Menge des in einer gewissen Zeit entstandenen H_2O sind verschieden. Es treten bei dieser Rk. störende Faktoren auf, welche die Rk. nach der einen oder anderen Seite hin beeinflussen. Vf. berichtet über einige diesbezügliche Verss., durch welche einige dieser störenden Ursachen klargestellt werden. Knallgas wurde in Ggw. von Substanzen erhitzt, welche mit dem H_2O sich verbinden, wie z. B. HCl, konz. H_2SO_4, P_2O_5, Baryt, Ätzkalk, geschm. KOH etc. Der App. bestand aus zwei konzentrischen Röhren aus Natronglas, die getrennt zugeschmolzen wurden. Von diesen enthielt die eine H, die andere O von bekanntem Volum. Die festen Substanzen wurden vorher eingeführt, dann nach der Füllung die Röhren in passender Weise geschlossen, und darauf wurde die Spitze der inneren Röhre (O) abgebrochen und die Mischung der Gase bewirkt. Der Gesamtinhalt der beiden Röhren betrug ca. 20 ccm. Die Röhren wurden dann im Ölbade erhitzt, unter Hg geöffnet und der Inhalt untersucht. Vf. beschreibt eingehend die Verss., welche mit wasserfreiem Baryt und mit KOH gemacht wurden:

1. Wasserfreier Baryt. Bis 182° wurde keine Rk. konstatiert. Bei 250° entstand nach 5 Stdn. die Verb., 77 % des Gasgemenges waren verschwunden. Bei 280° war nach 26 Stdn. das gesamte Gas verschwunden. Weitere Verss. ergaben, dafs der O anfänglich teilweise vom Baryt absorbiert wird, und dafs das entstehende Bariumsuperoxyd die B. des W. einleitet (vgl. die Verss. von BOUSSINGAULT, Ann. Chim. Phys. [3.] **35**. 36). Es treten ähnliche Erscheinungen ein, wie bei Ggw. von Pt konstatiert werden. Wie Vf. früher gezeigt hat, bildet dieses mit H ein Hydrür, welches dann auf O unter B. von H_2O einwirkt.

2. Geschmolzenes KOH. Hierbei wurden analoge Erscheinungen beobachtet. Bei 250° bewirkten 0,95 g KOH in 5 Stdn. eine Volumverminderung von 25 %, bei 280—300° in 3 Stdn. eine Verminderung von 59 %. Das Glas wurde dabei stark angegriffen; infolge der Ggw. von Mn im Glase entstand ein grünes Manganat. Unter diesen Bedingungen verschwand der O in stärkerem Mafse, als der H, und zwar infolge der gleichzeitigen B. von H_2O und von Alkalisuperoxyden und der B. des Manganats. Hieraus erfolgt eine Erklärung der Rolle der Gefäfswandungen bei der Verb. von H und O. — Vf. ermittelte, dafs das angewandte, fein pulverisierte Glas Sauerstoff absorbierte infolge der B. von Alkalisuperoxyden. — Sonderbar ist der Einflufs der Manganoxyde, welcher sich auch hier offenbart. Nach neuen Unterss. spielen die Mangansalze ja eine Rolle bei der Oxydation pflanzlicher und tierischer Fll. Die B. von Alkali- und Manganperoxyden aus dem Glase bei der Einw. von Spuren W. kann ähnliche Erscheinungen, wie die B. des Bariumsuperoxyds hervorrufen, d. h. die Absorption von H. Daraus erfolgt dann schliefslich die Verb. der Elemente des Knallgases in einer Glasröhre. Die Erscheinung ist mit der gleichzeitigen B. geringer Wassermengen korrelatif. Es entstehen gleichzeitig gewisse begrenzte Rkk. und ein Cyklus von unbegrenzt sich wiederholenden Rkk., aber in einem Verhältnis und mit einer Schnelligkeit, welche schwierig im voraus bestimmbar sind. Denn sie hängen gleichzeitig von der chemischen Zus. und der physischen Struktur der Gefäfswandungen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 271—75. [2/8.*].) HESSE.

J. E. Myers und **F. Braun**, *Zersetzung der Silbersalze unter Druck.* Im Anschlufs an die Arbeiten von LEA (Philos. Mag. **24**. 46; C. **92**. II. 153. — Philos. Mag. **26**. 351; C. **93**. I. 905. — Philos. Mag. **27**. 31. 470; C. **94**. I. 265. 715. 1109) hat Vf. Silberbromid in einem sogen. Diamantmörser einem Druck von 3—5000 Atm. ausgesetzt. Das Pistill des Mörsers war von diesem durch einen Glimmercylinder isoliert. Das Silbersalz befand sich zwischen einem Platin- und Silberblech als Elektroden, die mit den Quadranten eines Elektrometers verbunden waren.

Das Silberbromid wurde allmählich bei ca. 3—4 mm Dicke durchsichtig, ihr elektrischer Widerstand wuchs dabei beträchlich, und als letzterer von $3,65 \cdot 10^8$ Ohm auf $14,62 \cdot 10^8$ Ohm im Verlaufe von 48 Stdn. angewachsen war, war der Druck ein konstanter. Aus diesem elektrischen Verhalten erklären sich wohl auch die Angaben von LEA. (Philos. Mag. [5.] **44**. 172—73. Strafsburg. Phys. Inst.) PROSKAUER.

L. Sabbatani, *Einige Beobachtungen über das Cuprammonsulfat und -chlorür.* Nach einem historischen Überblick über die therapeutische Verwendung und die Giftigkeit der Kupfersalze analysiert Vf. die sorgfältig und rasch in vacuo unter verschiedenen Bedingungen (über H_2SO_4, über CaO + NH_3) getrockneten Cuprammonsalze und kommt zu den folgenden Resultaten. Das *Cuprammonsulfat* entspricht in der That der ihm zugeschriebenen Formel $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$. Das *Cuprammonchlorür* dagegen krystallisiert mit $2H_2O$ und nicht mit $1H_2O$, entspricht also der Formel $CuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$. Durch Einw. der Wärme verlieren sowohl das Sulfat wie das Chlorür das W. und $2NH_3$, aber nicht erst bei 150°, sondern schon bei 100—110°, höchstens bei 125°. Das Chlorür ist viel unbeständiger als das Sulfat

und verliert die Hälfte seines NH_3 und des Krystallisationswassers in der Wärme, oder auch in vacuo über H_2SO_4, oder auch beim Stehen an der Luft in viel kürzerer Zeit als das Sulfat. Über CaO in Ggw. von NH_3 verliert das Chlorür alles W., behält aber seine $4NH_3$. Das so entstehende Prod. $CuCl_2 \cdot 4NH_3$ ist äufserst unbeständig. In Anbetracht dessen, dafs das Chlorür mit $2H_2O$ und nicht mit $1H_2O$ krystallisiert, und in Anbetracht des Verhaltens des Sulfates kommt Vf. zu der Vermutung, dafs auch das Sulfat mehr als $1H_2O$ enthalten könne, aber die übrigen Moleküle W. verliere und nur ein beständiges Molekül Krystallw. habe. (Wird fortgesetzt.) (Annali Chim. Farm. **26**. 337—50. August. [Mai.] Turin. Univ.-Inst. für pharm. Chemie u. Toxikolog.) FROMM.

Wyatt W. Randall, *Über die Durchdringung von heifsem Platin durch Gase.* Es sollte durch spektroskopische Unterss. festgestellt werden, ob Wasserstoff und andere Gase h. Platin durchdringen. Namentlich wurde darauf geachtet, dafs nicht die Ggw. von Wasserdampf, der sich bei der hohen Temperatur dissociiert, Fehler verursachen könnte. Der App. (Fig. 54) enthält als wesentlichstes Stück ein 350 mm langes Platinrohr *AA'* von etwa 3 mm innerem Durchmesser, das an dem einen Ende geschlossen und an dem anderen durch Schmelzglas mit dem Funkenrohr *D* u. der Luftpumpe verbunden ist. Das Platinrohr wird von dem schwer schmelzbaren Glasrohr *BB'* umgeben; letzteres wird durch den Bunsenbrenner *N* erhitzt. Zur Verteilung der Hitze ist das Glasrohr mit einer Schicht Kupferblech umhüllt. Unter Benutzung von Asbestschirmen gelang es, die Temperatur der beiden Röhren auf Weifsglut zu bringen. Zwischen Platinrohr u. Glasrohr wurde etwas Asbest gebracht. *C* wird mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Das bei *L* eintretende Gas wird durch Schwefelsäure, Chlorcalcium, Natronkalk u. ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd getrocknet und tritt durch das mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr *E* und das Chlorcalciumrohr *F* bei *M* aus. Wasserstoff wurde durch Permanganatlsg. gewaschen und von dem aus dieser entwickelten Sauerstoff durch h. Kupfer befreit, ehe es in die Trockengefäfse kam. Die Funkenröhren *D* hatten cylindrische Elektroden aus Aluminium. Indem mehrfach durch Diffusion Wasserstoff in alle Teile des App. gebracht u. dieser wieder ausgepumpt wurde, gelang es, alle fremden Gase zu entfernen. Die

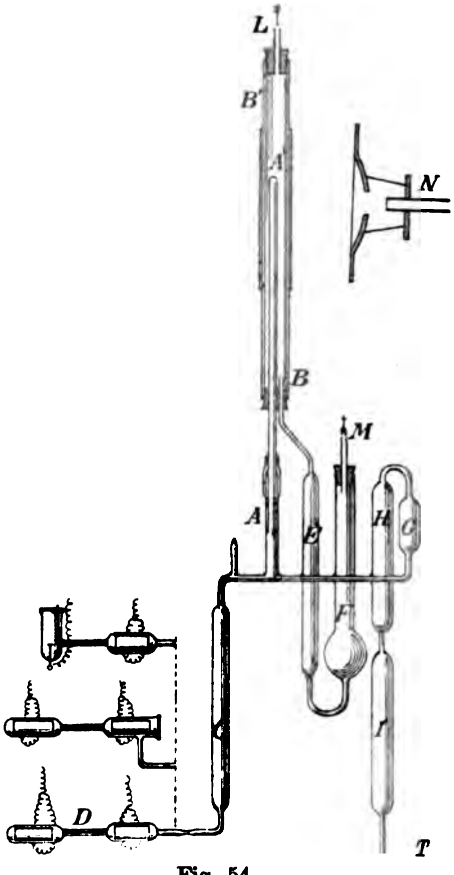


Fig. 54.

Diffusion vom Quecksilber von der bei *T* angebrachten Luftpumpe wurde dadurch verhindert, daſs *I* mit Schwefel, *H* mit Kupferspänen u. *G* mit Goldblatt gefüllt wurde. Das Goldblättchen zeigte auch nach einem Jahre keine Spur von Amalgamation. War ein Quecksilbergefäſs ohne eine Schutzschicht von Kupfer mit einem mit Schwefel gefüllten Gefäſse verbunden, so wurde das Quecksilber durch die Schwefeldämpfe angegriffen. Durch diese Schutzmaſsregeln war es möglich, das Spektrum der Funkenröhren ganz frei von Quecksilber zu erhalten.

Die Diffusion von Wasserstoff durch das Platin erfolgte langsamer als in den Verss. von Graham. Bei Weiſsglut waren 3—5 Minuten notwendig, damit der Druck innerhalb des 100 ccm fassenden Raumes um 1 mm stieg. Auſser dem Wasserstoffspektrum wurde nur das sogenannte Verbindungsspektrum erhalten, dessen Ursache noch nicht aufgeklärt ist. Sauerstoff und Stickstoff, sowie Grubengas dringen nicht durch das h. Platin, weder wenn sie für sich, noch wenn sie im Gemenge mit Wasserstoff angewandt werden. Wenn durch das Rohr *B'* ein Gemisch von 4 Tln. Grubengas mit einem Teile Wasserstoff geleitet wurde, war nach 3 Stdn. der Druck innerhalb der 100 ccm nur auf 3 mm gestiegen. Eine Kohlenstoffverb. konnte spektroskopisch in dem diffundierten Gas nicht nachgewiesen werden. (Amer. Chem. J. **19**. 682—91. August. Johns Hopkins Univ.) Bodländer.

Willett Lepley Hardin, *Das Atomgewicht des Wolframs.* Das Atomgewicht des Wolframs ist vielfach bestimmt worden, und zwar fast immer durch Reduktion von Wolframtrioxyd u. Reoxydation des erhaltenen Wolframs. Die Resultate zeigen sehr bedeutende Differenzen. Vf. bespricht die früheren Arbeiten u. führt dann eine groſse Zahl eigener Bestimmungen an, die teils nach der üblichen Methode, teils durch Bestimmung des W., welches bei der Reduktionsmethode gebildet wird, in einem im Original abgebildeten App. ausgeführt wurden. Die Bestimmungen gaben kein befriedigendes Ergebnis, denn die Resultate der 64 Bestimmungen schwanken zwischen 183,51 u. 184,94. Es zeigte sich, daſs Wolfram die Porzellantiegel angreift, daſs das Oxyd entweder etwas flüchtig ist, oder daſs kleine Mengen von dem auftretenden W. mechanisch mitgerissen werden, und daſs das vermeintliche Trioxyd Stickstoff und wahrscheinlich auch Wasserstoff enthält. Die angewandten Methoden sind daher nicht brauchbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 657—76. August. [17/6.] John Harrison's Lab. Pennsylvanien.) Posner.

Organische Chemie.

T. E. Thorpe, *Die sogenannten Hydrate des Isopropylalkohols.* Zu dem kurzen Referate S. 541 sei noch die Tabelle der $D^{15}{}_{15}$. von Gemischen von W. mit Isopropylalkohol zwischen 75 und 100 Gewichtsprozenten hinzugefügt.

Alkohol Prozente	D.	Alkohol Prozente	D.	Alkohol Prozente	D.
100	0,7903	91	0,8144	82	0,8365
99	0,7931	90	0,8169	81	0,8389
98	0,7958	89	0,8194	80	0,8412
97	0,7985	88	0,8219	79	0,8436
96	0,8012	87	0,8244	78	0,8459
95	0,8039	86	0,8268	77	0,8483
94	0,8066	85	0,8293	76	0,8506
93	0,8092	84	0,8317	75	0,8529
92	0,8118	83	0,8342		

(J. Chem. Soc. London **71**. 920—25. August. London. Government Lab.) Bodl.

Attilio Purgotti, *Einwirkung des Hydrazodicarbamids auf Hydrazinsulfat.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 60—67. — C. **97**. II. 264 u. 569.) Arendt.

G. Fleury, *Zersetzung des Jodoforms durch das Licht.* In einer Mischung von A. und Ä. gel. Jodoform wurde in einem Kolben von weifsem Glase bei Ggw. eines Überschusses von Silberpulver bald dem direkten, bald dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt. Es wurde häufig geschüttelt, um die Verb. des Jods mit dem Silber zu unterstützen. Nach mehreren Tagen wurde das mit AgJ gemischte Silberpulver auf einem tarierten Filter gesammelt u. aus der Gewichtszunahme des Pulvers die durch die Zers. von 1 g Jodoform entstandene Jodmenge berechnet. Die erhaltenen Zahlen wiesen darauf hin, dafs das Jodoform völlig gespalten war. Diese quantitative Zers. geht nur dann vor sich, wenn man, wie Vf. dies that, das frei gewordene Jod stets bindet. Das bei der Zers. entstandene Prod. hat Vf. nicht näher feststellen können, weil er davon nur einige Zentigramme erhalten hatte. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 97 bis 98. 1/8.) Proskauer.

Emil Fischer, *Richtigstellung in betreff der Kondensationsprodukte des Formaldehyds.* Die vorliegende und die im folgenden Ref. wiedergegebene Arbeit von Tollens über den gleichen Gegenstand bringen einige Richtigstellungen zu dem von Loew (Chem.-Ztg. **21**. 231; C. **97**. I. 803) über die Kondensationsprodd. des Formaldehyds veröffentlichten Aufsatz: — Zunächst weist Vf. nach, dafs Loew nicht vor ihm, sondern gleichzeitig mit ihm die Alkoholgärung bei einem synthetischen Zucker beobachtet habe, und stellt dann, gegenüber der Loew'schen Behauptung, dafs er (Loew) das Kondensationsprod. aus Formaldehyd + Blei + $MgSO_4$ früher als ein Gemenge verschiedener Zucker erkannte, als dies Fischer bei dem mit Kalk erhaltenen Prod. gethan hat, fest, dafs gerade das umgekehrte zutreffend ist. — Betreffs der ersten Darst. eines synthetischen Zuckers aus Formaldehyd weist Vf. ferner auf die Priorität Butlerow's hin, dessen „Methylenitan" bei richtiger Bereitungsweise mit Loew's roher „Formose" im wesentlichen identisch sei, d. h. wie diese ein Gemisch verschiedener zuckerartiger Substanzen bilde. — Gegenüber der von Loew an Tollens' „Kurzem Handbuch der Kohlehydrate" geübten Kritik giebt Vf. zu, dafs das fragliche Werk an der zitierten Stelle bezüglich der Identität von Formose und β-Akrose und der Gärbarkeit der rohen sogen. Formose allerdings nicht korrekt sei, betont jedoch, dafs man diese Irrtümer leicht mit der Unübersichtlichkeit der diesen Gegenstand behandelnden Litteraturangaben entschuldigen könne; im übrigen sei das „mit vieler Sorgfalt und gutem Urteil" verfafste Buch von Tollens hoher Anerkennung wert und ergänze das vortreffliche v. Lippmann'sche Werk in wünschenswertester Weise. (Chem.-Ztg. **21**. 635—36. 11/8. I. Chem. Inst. der Univers. Berlin.) Stelzner.

B. Tollens, *Über die Kondensationsprodukte des Formaldehyds.* Die Ausführungen des Vf.'s gegenüber den Reklamationen Loew's (Chem.-Ztg. **21**. 231; C. **97**. I. 803) decken sich im wesentlichen mit den Bemerkungen E. Fischer's zu dem gleichen Gegenstand (vgl. das vorstehende Ref.). — Den Satz auf S. 136 Z. 7 seines „Kurzen Handbuches der Kohlehydrate": „Den im bei 148—150° schm. β-Akrosazon enthaltenen Zucker bezeichnet Fischer einstweilen als Formose" ändert Vf. jetzt in den folgenden um: Das bei 158° schm. β-Akrosazon aus Akroleïnbromid und oxydiertem Glycerin steht dem leichter l. Osazon aus Formose in seinem F. nahe", u. seine im 2. Bande des Werkes befindliche Angabe, dafs die Formose gärfähig sei, wünscht er nur auf das spätere „Methose"-haltige, direkt gärfähige Prod. Loew's beschränkt zu sehen. — Gegenüber der Loew'schen Behauptung, dafs er (Loew) „die für Zuckerarten so überaus charakteristische Huminsäureb. beim Kochen der „Formose" etc. mit starken Mineralss. gefunden habe, „von der weder Butlerow, noch Tollens bei ihrem „Methylenitan" auch nur ein Wort erwähnt hatten", konstatiert Vf., dafs er bereits

in seinen Veröffentlichungen aus den Jahren 1883, 1887 u. 1888 diese Rk. erwähnt und die Huminbildung sogar quantitativ verfolgt hat. (Chem.-Ztg. **21**. 636—37. 11/8.)

STELZNER.

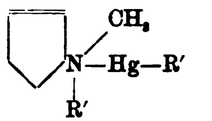
Elek v. Sigmond, *Beiträge zur Einwirkung der Diastase auf unverkleisterte Stärke.* Angeregt durch LINTNER's Mitteilung über die Einw. der Diastase auf unverkleisterte Stärke (Wchschr. Brauerei **1890**. 22; C. **90**. I. 500. 887) hat Vf. wiederholt Unterss. nach der gleichen Richtung ausgeführt und dabei gefunden, daſs das LINTNER'sche Verf. ohne beständiges Rühren unsicher ist, die Resultate folglich ungenau sind. Diesen Übelstand hat Vf. durch Anwendung eines Rührwerkes beseitigt. Vf. bestimmte die Kleistertemperatur für Kartoffelstärke zu 65°, die Lösungstemperatur ebenfalls zu 65° (angewandt wurde 2 g Stärke, 50 g W. u. 50 ccm Malzextrakt); für Maisstärke stellten sich diese Werte zu 68 und 70°, für Reisstärke zu 72°, bezw. 83° C., Weizenstärke zu 62°, bezw. 60—65° C., für Roggenstärke zu 55° C., bezw. 55—60° C. Von 100 Tln. Kartoffelstärke wurden bei 65° C. 93,06% invertiert, von Maisstärke 63,5%, Reisstärke 25,3%, Weizenstärke 94,26%, Roggenstärke 91,28%. Betrachtet man die für Kartoffelstärke erhaltenen Zahlen als normale, so scheint ihr die Weizenstärke am nächsten zu stehen, Roggenstärke verhält sich in unverkleistertem Zustande gegen Diastase viel reaktionsfähiger, Mais und Reisstärke zeigen sich am widerstandsfähigsten. Im Vergleich mit LINTNER's Angaben fand Vf., daſs dessen Endresultate an vielen Stellen viel gröſsere Abweichungen von den seinigen zeigen, daſs sie auch die gröſste Grenze der Unterschiede zwischen seinen Parallelresultaten um vieles überschreiten. Das gleichmäſsige Verhalten der Mais- u. Reisstärke, das LINTNER fand, konnte Vf. nicht beobachten; ferner fand LINTNER die Roggenstärke bei 60° viel weniger reaktionsfähig als Weizenstärke, während Vf. das umgekehrte Verhältnis wahrnahm. (Wchschr. Brauerei **14**. 412. 13/8. Kolosgvar. [Ungarn].) PROSKAUER.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **Claude Smith**, *Die Kohlehydrate des Getreidestrohes.* (J. Chem. Soc. London **71**. 1001—10. August. London. — C. **97**. II. 544.)

BODLÄNDER.

C. Schuyten, *Über die Quecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins.* $C_{11}H_{12}N_2O \cdot HgCl_2$ (vgl. Maandbl. natuurw. **19**. 93; C. **95**. II. 34), am besten l. in A. und W., am wenigsten in Ä., l. in h. Bzl., Toluol, CS_2, beim Verdampfen dieser Lsgg. liefert nur die wss. Lsg. kleine Nadeln, aus den übrigen wird es amorph erhalten, reagiert auf Lackmus neutral, H_2S fällt daraus HgS, KOH-Lsg. giebt sehr langsam geringen gelben Nd., Ammoniak fällt $HgNH_2Cl$, $SnCl_2$ giebt auch, im Überschuſs zugesetzt, nur einen weiſsen Nd., welcher in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell schwarz wird; K_4FeCy_6 giebt weiſslichen, beim Schütteln wieder gel. Nd., beim Kochen wird die Lsg. grünblau; auf Cu-Blech bildet sich in der wss. Lsg. ein grauer, beim Reiben mit einem Wolllappen glänzend schwarzbraun werdender Belag, welcher, erhitzt, ein weiſses, Hg-Kügelchen nicht enthaltendes Sublimat giebt, durch J-Dampf wird das Sublimat rot und gelb. Durch ein Pt-Sn-Paar wird das Hg völlig aus der Lsg. ausgefällt. $AgNO_3$ fällt weiſsen, sehr lichtbeständigen Nd. Trocken mit MnO_2 und konz. H_2SO_4 verrieben, schwärzt sich die Substanz erst beim Erhitzen unter Entweichen von HCl. In wss. Lsg. mit etwas $NaNO_2$ und darauf mit Essigs. versetzt, giebt es die bekannte grüne Antipyrinfarbrk., welche allmählich in blaſsgelb übergeht. $C_{11}H_{12}N_2O \cdot HgBr_2$, erhalten durch Mischen der k. alkoh. Lsgg. der Komponenten, weiſser, amorpher Nd., F. 103°, geschm., färbt es sich langsam granatrot, dann entweichen unter Verkohlung Dämpfe von $HgBr_2$; gute Lösungsmittel sind für die Verb. A., Bzl. Toluol, wl. in W., Chlf., Ä., CS_2, zeigt analoge Rkk., wie die $HgCl_2$-Verb. Die entsprechende HgJ_2-Verb. lieſs sich weder aus den Komponenten, noch durch Umsetzung der $HgCl_2$-Verb. mit KJ darstellen.

$C_{11}H_{12}N_2O \cdot HgCy_2$, erhalten durch Vermischen der h. konz. wss. Lsgg. der Komponenten, schöne, durchsichtige, klinorhombische Prismen, im App. von ANSCHÜTZ-SCHULTE zur Bestimmung von F. erhitzt, werden die Krystalle bei 160—165° milchig, F. 224°, die gelbe Schmelze entwickelt, weiter erhitzt, unter Verkohlung weiſse Dämpfe; die wss. Lsg. wird durch Na_2CO_3, NH_3, K_4FeCy_6 nicht verändert, durch Na_2O_2 wird im Gegensatz zu anderen Hg-Verbb. das Hg nur unvollständig gefällt, im übrigen zeigt die Verb. die Rkk. der Komponenten.



Vf. giebt diesen Verbb. nebenstehende Konstitution. Die Wanderung des Halogens vom Hg zum N schlieſst Vf. daraus, daſs 1. die Verbb. nur 1 Mol. Antipyrin enthalten, während nach Analogie mit anderen HgR'_2-Verbb. 2 Mol. zu erwarten; 2. Antipyrin mit Hg_2Cl_2 das Chlorhydrat des Antipyrins, Hg und HgO giebt; 3. HgJ_2, als die am schwersten dissociierbare Verb., sich nicht mit Antipyrin kombiniert. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33.** 821—42.) SCHMITZ-D.

Richard J. Friswell, *Über die Eigenschaften des Nitrobenzols.* (J. Chem. Soc. London **71.** 1010—13. August. — C. **97.** II. 547.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie, *Eine Raumformel für Benzol.* (J. Chem. Soc. London **71.** 1013—23. August. — C. **97.** II. 545.) BODLÄNDER.

R. Wegscheider, *Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen.* Wird 1 Mol. *s-Tribromanilin*, F. 120—121°, mit 26 Mol. konz. HCl 12 Stdn. auf 200—240° erhitzt, so wird das Tribromanilin überwiegend in s-Trichloranilin verwandelt. Die Rk. bleibt unvollständig, weil 1 Mol. Trichloranilin mit 29 Mol. konz. HBr, etwa 10 Stdn. auf 190—200° erhitzt, in erheblichem Maſse Cl durch Br ersetzt, der Halogenaustausch substituierter Aniline mittels Halogenwasserstoffsäuren eine reziproke Rk. ist, d. h. die Umsetzungsprodd. wirken unter B. derjenigen Körper aufeinander ein, aus welchen sie entstanden sind. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daſs annähernd vollständige Umwandlung gebromter Aniline in gechlorte durch wiederholtes Erhitzen mit frischen Mengen HCl ausführbar sein wird. Bei der Einw. von HBr auf das Trichloranilin geht infolge einer Nebenrk. ein Teil der Triderivate in höher substituierte Aniline über. Diese Nebenrk. beruht darauf, daſs aus HBr und dem O der im Einschmelzrohr vorhandenen Luft Br entsteht und sich in das Anilin substituiert. Durch Anwendung von Druck und höherer Temperatur müſsten hiernach mehr als 3 Br direkt in das Anilinmolekül eingeführt werden können.

s-Tribrombenzonitril, s-Tribrombenzoës. und wahrscheinlich auch Chlor-s-tribrombenzol werden durch Erhitzen mit konz. HCl unter Druck nicht oder nicht erheblich angegriffen.

Eine theoretische Erörterung vorbeschriebener Rkk. führt Vf. zu der Folgerung: Die von KÖHNLEIN aufgestellten Gesetzmäſsigkeiten über den Einfluſs des mit Halogen verbundenen Metalles auf den Halogenaustausch zwischen anorganischen u. organischen Halogenverbb. gelten nicht allgemein, sondern sind vorläufig auf den Halogenaustausch mit organischen Verbb. ohne basischen Charakter, bei denen das Halogen in eine offene Kette eingetreten ist, einzuschränken. In anderen Körperklassen gelten möglicherweise andere Regeln. Bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches ist ein durchgreifender Gegensatz zwischen Fettreihe u. den aromatischen Verbb. nicht nachgewiesen.

Verss. über die *Einwirkung von Cu_2Cl_2 auf s-Tribromanilin* ergaben, daſs diese Verb. in erster Linie durch Cu_2Cl_2 reduziert wird zu Di- u. Monosubstitutionsprodd. und zu Anilin. Nebenher geht in geringerem Umfange, wahrscheinlich durch die

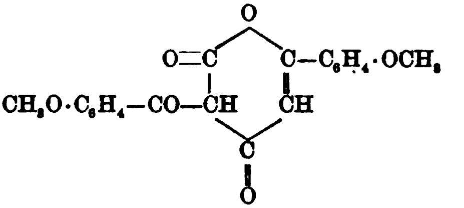
oben besprochene Wirkung der HCl bei höherer Temperatur, der Ersatz von Br durch Cl vor sich.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen durch Glühen mit CaO ist, wie Vf. hier erprobte, anfängliches Waschen des Ag-Halogennd. mit $AgNO_3$-haltigem W. vorteilhaft; das Ag-Salz im Waschwasser verhindert die lösende Wirkung des CaN_2O_6 auf den Ag-Halogennd., bis das Ca-Nitrat völlig entfernt ist. (Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **106**. II. 6. Juni. [18/6.] Sep. vom Vf.; Monatshefte f. Chemie **18**. 329—46.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Schoonjans, *Über Anisoylacetessigester und seine Derivate.* I. Das Ausgangsmaterial zur Darst. dieser Verb., *Anisoylchlorid*, wurde in bester Ausbeute (aus 60 g Aniss., 66 g Chlorid) gewonnen durch Mischen gleicher Moleküle im Vakuum getrockneter Aniss. und PCl_5 im Destillationskolben, Beenden der heftig eintretenden Rk. durch Erhitzen mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr auf dem Wasserbad, bis die Entw. von HCl aufgehört, Entfernen des $POCl_3$ mittels eines durchgesaugten trockenen Luftstromes u. Destillieren des Rückstandes auf dem L. MEYER'schen Luftbad. An dem Präparat wurde beobachtet Kp_{35}. 160—164°, Kp_{24}. 152—153°, Kp_{14}. 145°. Anisoylchlorid ist eine farblose, stark brechende Fl. von grofser Überschmelzbarkeit; beim Abkühlen mit k. W. erstarrt es zu verfilzten, langen Nadeln, F. 22°.

Die Überführung des Anisoylchlorides in den betreffenden Acetessigester wurde ganz analog der Benzoylierung des Acetessigesters nach CLAISEN (LIEBIG's Ann. **291**. 65; C. **96**. I. 1192) ausgeführt. Der *Anisoylacetessigester*, $C_6H_4(OCH_3)CO\cdot CH_3CO\cdot CHCO_2C_2H_5$, eine ölige Fl., zers. sich bei Dest. im Vakuum, in alkoh. Lsg. giebt er mit Cu-Acetat die Verb. $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$, aus h. A. kleine Tafeln, aus Chlf. kurze, glänzende Nadeln, ll. in Chlf. Wird dieser Acetessigester mit dem doppelten Gewicht 10%ig. NH_3 geschüttellt, so entsteht zuerst ein NH_3-Derivat als gelber Nd., dieser l. sich unter Erwärmen wieder, und es scheidet sich als Öl ab *Anisoylessigäther*, $C_6H_4(OCH_3)CO\cdot CH_2CO_2C_2H_5$, farblos, von angenehmem Geruch, unl. in W., mischbar mit A. und Ä., D^{19}. 1,0338, Kp_{10}. 140—142°, giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung; mit Cu-Acetat entsteht die olivgrüne Verb. $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$, aus A. oder Chlf. kleine, bei 180° zers. Nadeln. In Eg. mit salzsaurem Hydroxylamin giebt Anisoylessigäther eine Verb., vermutlich *Anisylisoxazolon*, aus h. A. lange, gelbe Nadeln, F. 143° unter Zers., wl. in Lg., ll. in h. Bzl., l. in k. Alkalilsg., giebt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. tintenschwarze Färbung, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. Anisoylessigäther wird schon in der Kälte durch alkoh. KOH in Essigs. und Aniss. gespalten.

Bei Rektifikation des Anisoylessigäthers hinterblieb eine braune, feste M., welche, mit Ä. gewaschen, aus h. Chlf. unter Zusatz von A. umkrystallisiert, goldgelbe, sehr leichte, schillernde Blättchen liefert, diese Verb., *Dehydroanisoylessigsäure*, $C_{20}H_{16}O_6$, von nebenstehender Konstitution, ist in Chlf. ll., in h. A. wl., in allen übrigen Solvenzien unlösl., giebt mit konz. H_2SO_4 eine gelbrote Lsg., welche beim Erhitzen braun, grün fluoreszierend, schliefslich farblos wird, in alkoh. Lsg. färbt sie mit $FeCl_3$ purpurrot, l. in k. Ammoniak, scheidet sich beim Verdunsten des NH_3 unverändert ab; wird die ammoniakal. Lsg. mit HNO_3 genau neutralisiert, so fällt aus ihr $AgNO_3$ einen gelblichen, käsigen, lichtbeständigen, in Ammoniak l. Nd. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **33**. 810—20. Mai. Organ. Lab. Techn. Hochschule. Aachen.) SCHMITZ-DUMONT.



Max Bamberger und **Fritz Böck**, *Über Nitroverbindungen des Anthragallols.* I. Durch Nitrieren von Anthragallol bei —18° mit rauchender HNO_3 wurde ein leuchtend hochrot gefärbtes, fein krystallines Pulver erhalten zu 80% des Ausgangsmaterials, als *Pseudonitroanthragallol*, $C_{14}H_7O_5NO_2$, bezeichnet, sehr leicht zers., konnte nicht unzers. umkrystallisiert werden, l. in W. mit violettroter Farbe, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit, und ein eigentümlich flimmernder Nd. scheidet sich aus der wss. Lsg. ab, ll. in A., Eg., l. in Chlf., Bzl., Xylol mit roter bis gelber, in Alkalien mit grüner Farbe; in trockenem Zustande hält sich der Körper unverändert. Die nämliche Verb. wird erhalten, wenn Anthragallol, auf flachem Uhrglas ausgebreitet, unter einer Glasglocke über rauchende HNO_3 gestellt wird. Zu lange Einw. der Säuredämpfe hat Oxydation zur Folge. Bei der Einw. von W. auf Pseudonitroanthragallol entweicht reichlich ein Gasgemisch von 83% CO_2, 13% NO, 4% N; der zu 80% des Ausgangsmaterials aus der wss. Lsg. hierbei sich abscheidende *Körper* $C_{14}H_7O_5NO_2$, aus h. A. und PAe. umkrystallisiert, goldbraune, leichte Krystallfederchen, wird vom Vf. als Nitroderivat des Anthragallols α bezeichnet, ll. in A., Eg., schwerer l. in Bzl., Ä., Chlf., kl. in W., PAe., von Alkalien grün, von konz. H_2SO_4 rot bis braun gel., F. 224° unter Zers., enthält NO_2 im gleichen Kern wie die 3 OH, da es bei Oxydation mit verd. HNO_3 Phtals. liefert.

Pseudoanthragallol, mit A. erhitzt, entwickelt reichlich ein nach Äthylnitrit riechendes Gas, welches 47 Volum-% in W. l. Bestandteile und in dem Unl. 39,6% CO_2, 0,0% NO, 3% O, 57% N enthält. Aus dem A. scheidet sich hierbei zu etwa 20% des Ausgangsmaterials ab die *Verbindung* $C_{14}H_7O_5NO_2$, aus h. A., goldgelbe, lange Nadeln, vom Vf. als Nitroderivat β bezeichnet, wl. in k. A., ll. in h. A., wl. in Ä., Bzl., kl. in W., von Alkalien grün, von konz. H_2SO_4 rot gel.; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, liefert, wie die α-Verb., bei Oxydation Phtals. In der Kälte erfolgt diese Rk. mit A. langsam.

Das α-Prod., mit Schwefelammon behandelt, liefert die *Verbindung* $C_{14}H_7O_5NH_2$, aus Essigäther, sternförmig gruppierte, prismatische, braune Nadeln; in W., A., Essigäther, Bzl. rot, in Alkalien tief blutrot gel.; aus der alkal. Lsg. wird durch S. ein rotbrauner Nd. gefällt. Analog liefert das β-Prod. eine Amidoverb., kleine Nadeln mit grünlichem Metallschimmer von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die α-Verb. Die Absorptionsspektra vorbeschriebener Verbb. wurden von Eder untersucht u. sind in Abbildung beigefügt. Pseudonitroanthragallol in A. zeigt ein Absorptionsmaximum im Gelbgrün und eines im Blau. Die β-Nitroverb. zeigt ziemlich gleichmäßige Absorption von Rot bis Gelb und Blaugrün bis Ultraviolett, bei starker Verdünnung tritt Durchlässigkeit in Orangerot ein. Die α-Verb. zeigt bei größerer Verdünnung sprungweise ansteigende Absorption gegen Violett. Die beiden Amidoprodd. besitzen drei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau, und zwar an gleicher Stelle. Die von v. Perger ausgeführte Prüfung dieser Verbb. auf Färbevermögen ergab folgendes: Die drei Nitroverbb. geben mit Al- oder Fe-Beize gleichartige lichtbraune Töne, die β-Verb. färbt am intensivsten, das Pseudonitroanthragallol am schwächsten. Die Amidoprodd. färben mit Al-Beize rotviolett, mit Fe-Beize grauviolett; die β-Verb. färbt intensiver als α. Bei 60° waren die Proben seifenecht; die Farbenintensität ist bedeutend. Die zwei Amidoderivate dürften nach ihren Eigenschaften identisch sein.

Benzoylanthragallol, $C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot C_6H_5CO)_3$, wird am besten erhalten durch Übergießen des feinzerriebenen Anthragallols mit etwas mehr Benzoylchlorid, als es aufsaugen kann, vorsichtiges Erwärmen, bis Lsg. erfolgt, mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler, Absaugen des mit etwas Eg. verriebenen Prod. u. Umkrystallisieren aus wenig Benzoylchlorid mit viel Eg.; öfteres Umkrystallisieren aus h. Eg. hat teilweise Verseifung der Verb. zur Folge; schwefelgelbe Blättchen, F. 207°, gegen HNO_3

ziemlich widerstandsfähig, durch successives Eintragen in rauchende HNO_3 bei 30° wird es überführt in *Nitrobenzoylanthragallol*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6 \cdot NO_2(C_6H_5CO_2)_3$, aus Eg., schöne, goldgelbe Kryställchen, F. 209°, unl. in W., l. in A., Bzl., Eg. (Monatshefte f. Chemie **18**. 283—301. 28/7. Lab. f. allgem. Chemie technischer Hochschule Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Richard Přibram u. **Karl Glücksmann**, *Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen.* I. Versuche mit Nikotinlsgg. Das benutzte Nikotin wurde zur *Reinigung* nach dem Verf. von LANDOLT im H-Strome destilliert. Es zeigte sich, daſs bei langsam geführter Dest. völlig farbloses Nikotin schon bei niederer als der von LANDOLT angegebenen Temperatur (244° in der Fl., 241,5—242° im Dampf) überging. Vff. beobachteten im Dampfraum bei ein und demselben Präparat 150—200°, in der Fl. 238 bis 241°. Dies scheint, wie schon BARRAL annimmt, auf geringer Zers. des Nikotins bei der Dest. zu beruhen, und hiermit im Zusammenhang dürften die Schwankungen stehen, welche Vff. bei Feststellung des Drehungswinkels beobachteten, wenn verschiedene, bei derselben konstanten Temperatur übergegangene Partien untersucht wurden. $[\alpha]_D^{20}$ wurde bei den einzelnen Partien gefunden zu 165—166,6°. Bei Dest. im Vakuum wurde ein merklich gelberes Prod. erhalten. Es erwies sich vorteilhaft, vor der Dest. das Nikotin durch Überführen ins Citrat und Ausäthern der wss. Lsg. dieses Salzes zu reinigen. Der Ä. nimmt eine bräunliche, stark tabakartig riechende Substanz auf, welche, mit W. geschüttelt, auf Zusatz von einigen Tropfen konz. HCl intensiv rotviolett färbt. Nach dem Ausäthern wurde die Lsg. mit der der Citronens. äquivalenten Menge K_2CO_3 versetzt und ausgeäthert; die Ätherauszüge lieferten ein bräunliches, mit HCl noch violett färbendes Nikotin. Das reinste Nikotin wurde nach nun erfolgtem Zusatz von KOH der Lsg. durch Ä. entzogen, es war nur lichtgelb und gab keine oder nur schwache Färbung mit HCl. Zur Entwässerung wurde diese Partie, in der 50-fachen Menge PAe. gel., mit K_2CO_3 behandelt. Das aus PAe. erhaltene Alkaloid gab keine Färbung mit HCl, doch trat dieselbe allmählich wieder auf, wenn das Präparat mehrtägig Licht und Luft ausgesetzt war. Schlieſslich wurde das Nikotin einige Tage mit frisch geglühtem CaO in Berührung gelassen und dann im H-Strome destilliert. Die von PALM zum *Nachweis geringer Nikotinmengen* angewandte Färbung mit HCl ist nach Vorstehendem also keine Rk. des Nikotins. An dem so gereinigten Nikotin wurde beobachtet $[\alpha]_D^{20}$ 166,15 bis 166,64°.

Unter Einhaltung aller Vorsichtsmaſsregeln bestimmten Vff. D. u. $[\alpha]_D$ von 0,617 bis 100%ig. wss. Lsg. ihres reinen Nikotins an 21 verschiedenprozentigen Lösungen. Werden die Prozente und $[\alpha]_D$ in ein Koordinatensystem eingetragen, so zeigt die erhaltene Kurve Störungen in der Nähe von 69% Nikotin, das ist der Punkt der Maxima für D. und die Kontraktion der wss. Nikotinlsg. (entsprechend $C_{10}H_{14}N_2 + 4H_2O$). Unverkennbar ist der Parallelismus zwischen Volumänderung und polarimetrischem Verhalten der wss. Nikotinlsgg. Im Hinblick auf die beim Maximum der Kontraktion eintretende erhebliche Wärmeentw. liegt der Gedanke nahe, daſs im Moment, wo die Drehungskurve einen Knick erfährt, andere chemische Individuen in der Lsg. vorhanden sind, deren physikalische Eigenschaften im Verhältnis zum Ausgangsmaterial erheblich variiert sein können. Vielleicht entspricht die verd. Lsgg. darstellende Kurve einer Lsg. von hydratfreien, einfachen Nikotinmolekülen, während der für konz. Lsgg. stark abfallende Teil der Kurve sich auf Lsgg. von W. in Nikotin, und zwar auf einen Zustand der allmählichen Hydratbildung bezieht. (Monatshefte f. Chemie **18**. 303—27. 28/7. [18/6.] Chem. Lab. Univ. Czernowitz.) SCHMITZ-D.

Physiologische Chemie.

W. Loewenthal, *Zur Kenntnis der Spontanemulgierung von fetten Ölen.* GAD (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1878**. 181) hat beobachtet, dafs ranziges Öl in verdünnter Sodalsg. ohne äufsere mechanische Beihilfe eine Emulsion bildet. Vf. wollte die genaueren Bedingungen für das Gelingen des Vers. feststellen. Er fand, dafs für das Eintreten einer reichlichen Emulsion am geeignetsten eine 0,06—0,18 %ige salzfreie Natriumcarbonatlsg. ist u. bei einer 0,15%igen Sodalsg. wenigstens 6% Öls. im Olivenöl vorhanden sein müssen. Bei Ggw. von 1% NaCl in 0,06% Na_2CO_3 genügt schon ein Ölsäuregehalt von 2,3%. Die emulgierende Kraft der Soda-Salzlsg. wird durch Zusatz von Seifenlsg. gesteigert. Ein höherer Kochsalzgehalt (über 6%) wirkt auf die Emulgierung störend, er wird durch Ggw. von Galle kompensiert. Hingegen wirkt Galle bei salzfreien Lsgg., sowie bei geringerem Säuregehalt schädigend. Die beste Spontanemulsion tritt bei Olivenöl oder Rüböl bei Ggw. von 9% Öls. in einer Lsg. von 0,06% Na_2CO_3 ein. Ricinusöl emulgiert nicht. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1897**. 258—69. Berlin. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

St. Bondzynski und **R. Gottlieb**, *Über einen bisher unbekannten normalen Harnbestandteil, die Oxyproteïnsäure.* Gelegentlich der Unters. des Harns mit Phosphor vergifteter Tiere stiefsen Vff. auf eine reichliche Menge einer durch A. fällbaren Substanz, die sich bei näherem Studium als das Barytsalz einer N- und schwefelhaltigen S. erwies. Dieser Körper fand sich auch im normalen Hundeharn und Menschenharn. Die S., deren Zus. auf ein sehr hohes Molekulargewicht schliefsen läfst, steht in naher Beziehung zu den Eiweifskörpern und stellt ohne Zweifel ein Oxydationsprodukt des Eiweifses vor dessen tiefgreifender Spaltung im Organismus dar. Deshalb nennen sie Vff. Oxyproteïns. Zur Darst. ihres Barytsalzes wurde der Harn konz., der fast sirupöse Rückstand mit 10 ccm 20%iger Schwefels. pro Liter Harn angesäuert u. mit dem fünffachen Volum A. versetzt. Das Filtrat wurde mit W. verd. und mit Barythydrat im Überschufs versetzt, Baryt mit CO_2 entfernt, der A. vertrieben, filtriert und das Filtrat konz. Wurde letzteres in das 4—5-fache Vol. A. eingegossen, so resultiert ein flockiger Nd., den man durch Wiederlösen in W. u. Fällen mit A. reinigt. Nach dem Trocknen im Exsikkator erhält man das Barytsalz der Oxyproteïns., welches diesen Nd. bildet, als gelbliches Pulver. Zur weiteren Reindarst. des Salzes benutzten Vf. die Eigenschaft der S., durch Merkurinitrat oder -sulfat ausgefällt zu werden. Das Bariumsalz ist dann ein weifses, sehr hygroskopisches Pulver, in W. ll. u. in absolutem A. unl. Alkalisalze und Salze der schweren Metalle liefsen sich nicht in analysenreinem Zustande gewinnen. Die Analyse des Bariumsalzes führte für die Oxyproteïns. zu der Zus. $C_{43}H_{82}N_{14}O_{31}S$. Die Oxyproteïns. erinnert an die von MALY durch Oxydation des Eiweifses mittels $KMnO_4$ erhaltenen Prodd. (Monatshefte für Chemie **6**. 107; C. **85**. 362), bezw. an die Oxyalbuminss. von SCHMIEDEBERG (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 1; C. **97**. I. 1062).

Die Oxyproteïns. konnte in freiem Zustande nicht gewonnen werden; sie giebt nicht die Xanthoproteïnprobe, enthält ihren Schwefel nicht in leicht abspaltbarer Form. Mit MILLON's Reagens färbt sie sich schwach chamois und giebt auch bei Zers. mit Schwefels. kein Tyrosin. Die Biuretrk. giebt die S. nicht, wird nicht durch Phosphorwolframs. und Sublimat, wohl aber durch Merkurinitrat und -sulfat gefällt.

Mittels Merkurinitrat bestimmt werden im normalen Hundeharn bei reichlicher Fleischfütterung ca. 2,5% des gesamten N als Oxyproteïns. ausgeschieden, und die Menge der S., auf Barytsalz berechnet, beträgt ca. 10 g pro Liter Harn. Im menschlichen Harn macht der in Form von Oxyproteïns. auftretende N 2—3% des Gesamt-N aus, u. in der 24-stündigen Harnmenge sind, auf Ba-Salz berechnet, etwa 3—4 g

enthalten. Bei P-Vergiftung steigt im Hundeharn die Menge der ausgeschiedenen Oxyproteïns. erheblich an. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 578—80. 14/8. [4/8.] Heidelberg. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

E. Gley, *Gegenwart von Jod in den Nebenschilddrüsen.* Vf. findet in den Nebenschilddrüsen des Kaninchens u. Hundes eine gröfsere Menge Jod, als in den eigentlichen Schilddrüsen. Beim Kaninchen enthielten im Mittel die Schilddrüsen bei einem Gewichte von 0,19 g 0,034 mg Jod und die Nebenschilddrüsen bei einem Gewicht von 0,012 g 0,08 mg Jod. Beim Hunde enthielt die 1,22 g schwere Schilddrüse 0,22 mg Jod, die 0,016 g schweren Nebenschilddrüsen 0,045 mg Jod. Den Nebenschilddrüsen ist also eine grofse funktionelle Bedeutung zuzusprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 312—15.) SIEGFRIED.

W. Camerer, *Beitrag zur Erforschung der stickstoffhaltigen Bestandteile des menschlichen Urins, insbesondere der sogenannten Alloxurkörper.* Vf. teilt eine grofse Anzahl von Analysen der Harne von Säuglingen und Erwachsener, sowie pathologischer Harne mit, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird. (Z. Biolog. **35**. 206—51.) SIEGFRIED.

A. Pugliese, *Über den Einflufs der Kohlehydrate, des Fettes und des Leimes auf den anorganischen Stoffwechsel. Vorläufige Mitteilung.* Verss. an Hunden ergaben, dafs durch Fett- und Zuckerfütterung neben der Stickstoffausscheidung die Ausscheidung der Phosphors. erheblich abnahm, und zwar letztere mehr als erstere, so dafs der Quotient $\frac{N}{P_2O_5}$ während der Glucose- und Fettfütterung wesentlich zunahm. Ganz besonders setzte die Leimfütterung die Ausscheidung des Phosphors herab. Auch die Menge des ausgeschiedenen Natriums und Kaliums nahm unter dem Einflusse der Glucosefütterung ab, in geringerem Grade bei der Fett- u. Leimfütterung. Bei der Glucosefütterung sank die 24-stündige Harnmenge nicht unbedeutend. — Derselbe Einflufs der Glucose-, Fett- und Gelatinefütterung war bei Hungertieren zu beobachten. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 329—32. 7/8. [17/7.] Bologna. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Hugo Winternitz, *Findet ein unmittelbarer Übergang von Nahrungsfetten in die Milch statt?* Vor allen Dingen bezweckten die Unterss. des Vf.'s, zu entscheiden, ob ein unmittelbarer Übergang von Nahrungsfetten auf dem Wege der Blutbahn in die Milchdrüse und ihr Sekret nachgewiesen werden kann; hierzu bediente sich Vf. des Verhaltens der Jodfette im Organismus. Der Vers. an einer Ziege zeigte, dafs 6% des mit der Nahrung gereichten Jodfettes in die Milch übergegangen waren. Die Hauptmenge des Jods ist innerhalb der Zeit der Fütterung mit Jodschweinefett zur Ausscheidung gelangt. In dieser Zeit wurden 0,15 g an Fett gebundenes Jod sezerniert, entsprechend 24 g des Jodschweinefettes. Die Milch dieser Periode enthielt 192 g Fett; sonach würden 12,5% des Milchfettes dieser Periode aus Jodschweinefett bestehen. Alle diese Zahlen zeigen nur das Minimum dessen an, was als wirklich in die Milch übergegangene Menge des verfütterten Jodschweinefettes angesehen werden mufs, weil die Jodfette nicht mit ihrem ursprünglichen Gehalt an Jod in den Bestand des Körpers, bezw. in die Milch eintreten. Jedenfalls beweist der Vers. direkt den unmittelbar stattfindenden Übergang von Nahrungsfetten in die Milch. Auch subkutan einverleibtes Fett geht in die Milch über. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 477—78. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. Benedicenti, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen und physiologischen Wirkungen des Formaldehyds. Erste Mitteilung. Über die Einwirkung des Formaldehyds auf einige Proteïnstoffe.* Vf. stellt Verbb. von Proteïnkörpern mit Form-

aldehyd dar und bestimmt die Mengen des von den Eiweifskörpern gebundenen Aldehyds. Die Formaldehydproteïne unterscheiden sich, wie bekannt, von den Proteïnen, so auch durch Widerstandsfähigkeit gegen Verdauungsfermente. Durch Erhitzen im Dampfstrome lassen sich die Formaldehydproteïne unter Abspaltung des Formaldehyds zersetzen. So geht Formaldehydgelatine wieder in einen in h. W. l., gelatinierenden Körper über. Die regenerierten Proteïne sind durch Magensaft wieder verdaulich. Vf. nimmt an, dafs in den Formaldehydproteïnen Formaldehyd mit Amidogruppen des Proteïnmoleküls in Rk. getreten ist. (Du Bois-Reymond's Arch. **1897**. 210—57. [August.] Erlangen. Physiolog. Inst.) Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Camus u. E. Gley, *Beständigkeit der Wirksamkeit des Kälberlabs bei tiefen und hohen Temperaturen.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs das Kälberlab bei 66° zerstört wird u. bei 20° ohne Wirkung ist. Eingehende Verss. der Vff. haben aber gezeigt, dafs bei 15° u. selbst bei 0° das Ferment wirksam ist, wenn man dem Milch- u. Labgemisch 3—4 Tropfen einer 10%ig. Milchsäurelsg. zusetzt. Es entsteht dann sofort ein reichlicher Nd. — Andererseits kann Kälberlab, wenn es vorher getrocknet ist, auf 100° und sogar auf 130—140° erhitzt werden, ohne dafs es seine Wirksamkeit verliert. Man ist also in der Lage, die Einw. eines sterilisierten Fermentes auf sterilisierte Milch zu untersuchen. — Wässerige Lsgg. des Fermentes werden dagegen leicht beim Erwärmen zerstört. 40° ist bekanntlich die beste Temperatur für die Einw. des Labs in saurer Lsg. Wird aber die Lsg. neutralisiert u. auf 40° längere Zeit erwärmt, so wird eine um so gröfsere Menge des Labs zerstört, je länger die Lsg. erwärmt wird. Das W. wirkt also unter diesen Bedingungen zerstörend auf das Ferment. Es findet eine wirkliche Zers. des Fermentes statt. Denn wenn man nach 5 Min. dauernder Erwärmung auf 40° die Lsg. wieder ansäuert, so erlangt das Ferment seine Wirksamkeit nicht wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 256 bis 259. [26/7.*].) Hesse.

Schöfer, *Über Sandplattenfilter, System Fischer in Worms.* Die Sandplattenfilter (Hyg. Rundsch. **1895**. 334; C. **95**. I. 1032) können nach den bisherigen Erfahrungen in Beziehung auf ihr bakterienreinigendes Vermögen den Sandfiltern gleichgestellt werden. Beide Systeme liefern kein keimfreies Filtrat, allein bei sorgfältigem Betrieb gelingt es, W. von geringer hygienisch zulässiger Keimzahl zu erhalten. Das bakterienreinigende Vermögen ist ein gleichmäfsiges u. von Druckschwankungen des Rohwassers kaum merklich abhängig. Nach Reinigung des Filters steigt die Keimzahl nicht nennenswert an. Ein hygienischer Vorzug besteht in der leichten Sterilisierbarkeit der ganzen Anlage mit Dampf. (D. militärärztl. Z. **1897**. 31; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 116.) Proskauer.

Vincente Curci, *Ein neues Buttersäureferment.* Vf. isolierte das Ferment aus einer konz. Lsg. von „fosfoglicerato de cal", die mehrere Tage bei 20—25° unter Luftzutritt aufbewahrt war. Die Sporen dieses reichliche Butters. erzeugenden Mikroorganismus, dessen Kolonien von perlmutterartiger Farbe waren, gehören ovalen oder rundlichen Zellen — ähnlich den Hefezellen — an; häufig beobachtete Vf. auch Bacillenformen. Über die Entw. der Sporen und ihrer Vegetationsformen ergeht sich Vf. in theoretischen Betrachtungen. (An. del Museo Nation. de Montevideo; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 78.) Proskauer.

Wsesslaw Schengelidse, *Bakteriologische Untersuchung der Bierwürze und die Lebensfähigkeit von Cholerabacillen in derselben.* Vf. untersuchte die Bierwürze einer Tiflis'schen Brauerei in bakteriologischer Hinsicht. Neben Schimmelpilzen enthielt

sie vornehmlich zwei Arten von Bakterien, den Bac. luteus und pyogen. foetidus Passet. Die Würze war mit dem W. aus dem Flusse Kura angesetzt. — Choleravibrionen wurden durch die saure Rk. der Bierwürze nicht abgetötet. (Wojenno med. J. **1897**. Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 80—81.) PROSKAUER.

Lucien Gentil, *Beitrag zum Studium der Amylalkoholbildung in den technischen Gärungsprozessen.* Zu der Streitfrage, ob Hefen ohne Beihilfe von Bakterien Amylalkohol erzeugen hönnen oder nicht, stellte Vf. folgenden Vers. an: Eine sterile Nährlsg. von 1350 g raffiniertem Zucker, 8 l destilliertem W. und 815 ccm Maltopepton (= im Vakuum konz. wss. Auszug von Malzkeimen, schwach angesäuert mit Weins. und HF) wurde mit Reinkultur einer elliptischen Hefe versetzt. Die Hefe entstammte einer Schlempedestillerie u. war gewählt worden, weil die Rektifikationsrückstände besagter Destillerie besonders reich an Amylalkohol waren. Die Gärung wurde unter Bedingungen durchgeführt, welche für Amylalkoholbildung als günstig gelten, will sagen bei 35° C. und Unterbrechung der Gärung nach kurzer Zeit (am 16. Tage). In der vergorenen, angenehm weinartig riechenden Fl. fand sich keine nachweisbare Menge Amylalkohol. (Mon. scient. [4.] **11**. II. 568—70. Aug. Gärungstechn. Lab. des staatl. agronom. Inst.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Seifert, *Beiträge zur Physiologie und Morphologie der Essigsäurebakterien.* In vorliegender Arbeit behandelt Vf. die Frage, ob die verschiedenen Essigsäurebakterien in ihrer Oxydationswirkung auf verschiedene ein- und mehrwertige Alkohole, sowie auf einige Zuckerarten besondere Unterschiede zeigen. Die Verss. wurden mit dem Bact. Pasteurianum und Kützingianum, mitunter auch mit Bact. aceti HANSEN und Bact. xylinum BROWN angestellt u. lehnen sich an diejenigen von A. J. BROWN (Chem. News **53**. 55; J. Chem. Soc. London **49**. 172; C. **86**. 200. 697) an.

Im zweiten Teil der Arbeit zeigt Vf., dafs die morphologisch verschiedenen Arten der Essigsäurebakterien auch in bezug auf ihre chemische Wirksamkeit wesentliche Unterschiede aufweisen. In einer Nährlsg. von Hefedekokt mit 10 ccm Methylalkohol wurde letzterer nicht oxydiert; dagegen oxydierten sie Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol (nicht aber Isopropylalkohol) zu den entsprechenden SS. Aus Isobutylalkohol erzeugte B. Kützingianum etwas Isobutters. Letzteres Bakterium erwies sich gegen manche AA. empfindlicher, als B. Pasteurianum. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 337—49. 29/7.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Erreger der Reifung bei dem Emmenthalerkäse.* II. Mitteilung (vgl. S. 137). Vf. teilt einen Vers. mit, aus dem hervorgeht, dafs die Milchsäurefermente das Caseïn nicht nur l. machen, sondern auch wirklich so zers., dafs sich der N in gröfster Menge im Phosphorwolframsäurefiltrat als sog. Amidstickstoff wiederfand. Wenn nun einerseits im reifenden Käse nur Milchsäurebildner gefunden werden, andere Bakterien, wie Tyrothrixbacillen etc., dagegen nur in kaum nennenswerter Anzahl, u. andererseits der Nachweis geleistet wird, dafs diese Klasse von Bakterien das Caseïn l. und zers., so kann man wohl kaum noch bezweifeln, dafs gerade diese Milchsäurefermente die Erreger der Reifung bei den Hartkäsen sind. Bei den Weichkäsen dagegen nehmen Oidium lactis und wohl auch Hefepilze daran Teil. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 349—51. Bakt. Lab. Molk.-Schule Rütti bei Bern.) PROSKAUER.

A Stutzer und **R. Hartleb**, *Der Salpeterpilz* (Forts. zu S. 502). Vff. geben weiter an, dafs die Nitratbakterien ca. 89—93% des gegebenen Nitritstickstoffes in Nitratstickstoff umwandeln. Die Rückbildung des Salpeter zerstörenden Organismus in einen Salpeter bildenden gelang, erfolgte aber sehr langsam. — Vff. studierten aufserdem den Verlauf der Salpeterbildung bei Ggw. verschiedener Salze u. anderer

chemischer Verbb. Die Carbonate, Chloride und Sulfate wirkten günstig, dagegen das $CaCl_2$ schädlich. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen blieb die Nitratbildung aus, da diese zur Nitritbildung verwendet wurden und die Erzeugung von Salpeter erst beginnt, nachdem sämtliche für die Organismen erreichbaren Ammoniumsalze in Nitrit übergeführt sind. Weitere Unterss. betrafen das Verhalten verschiedener Sorten von Mergel- und Kalksteinen; jedoch war ein Unterschied in der Wirkung dieser kalkhaltigen Materialien nicht zu bemerken. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3.** II. 351—54. Bonn.) PROSKAUER.

E. K. Dunham, *Der Wert der bakteriologischen Wasseruntersuchung vom sanitären Standpunkte.* Nach der gebräuchlichen Methode mischt man 1 ccm des zu untersuchenden W. mit 9 ccm sterilisierter Nährgelatine, giefst die Mischung auf Platten aus und zählt nach zwei bis vier Tagen die entstandenen Kolonien. Diese Unters. giebt nach Ansicht des Vf.'s keinen Mafsstab für die Schädlichkeit des W., da W., welches längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist, oft eine grofse Zahl von Kolonien giebt, ohne irgendwie bedenklich zu sein. Nun sind fast alle aus der Luft stammenden, unschädliche Bakterien aerob, d. h. sie können sich bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht vermehren, während die pathogenen Bakterien, welche aus Abwässern von Fäkalien in das W. gelangen, und welche in sanitärer Beziehung allein in Betracht kommen, wenigstens fakultativ anaerob sind. Dies benutzt Vf. zur Trennung der beiden Arten u. schlägt folgendes Verf. vor: Man macht in gebräuchlicher Weise vier Gelatineplatten u. läfst zwei in der gewöhnlichen feuchten Kammer, zwei dagegen in Wasserstoffatmosphäre wachsen und vergleicht dann die Zahl der Kolonien.

Da in Abwässern, welche menschliche Fäkalien enthalten, stets der Bacillus coli communis vorkommt, empfiehlt es sich, das W. noch besonders auf diesen zu prüfen. Das beste Verfahren hierfür ist das von SCHARDINGER (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **16.** 833), welches jedoch viel Zeit braucht. Der Verfasser schlägt folgendes kürzeres Verf. vor: Man versetzt in einer Reihe von Fermentationsgläschen Nährbouillon, welche 2% Glucose enthält, mit je 1 ccm des zu untersuchenden W. Tritt in keinem Gläschen Gasentw. auf, so war kein Bacillus coli vorhanden. Tritt Gas auf, so mufs der Nachweis erst durch eine Reinkultur vervollständigt werden, da auch andere Bakterien Zucker unter Gasentw. zers. können. Es werden mehrere Versuchsreihen angeführt, welche die Brauchbarkeit der Verff. beweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 591—605. August. [12/5.].) POSNER.

Agrikulturchemie.

P. P. Dehérain, *Über die Zusammensetzung der Drainagewässer.* Die Arbeit enthält einen Bericht über die Bestimmung und Analyse der in den Vegetationskästen in Grignon während der beiden letzten Jahre gesammelten Drainagewässern. Die Beobachtungen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, führen zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Bei Brachfeldern, welche des Stickstoffstoffdüngers entbehren, belaufen sich die Mengen des nitrifizierten Stickstoffs in feuchten Jahren auf 200 kg pro Hektar entsprechend 1250 kg Natriumnitrat. 2. Mit Korn besäete Felder produzieren eine viel geringere Menge Nitrate, da die beträchtliche Verdunstung der Pflanzen den Boden zu sehr austrocknet, so dafs keine genügende Feuchtigkeit zur Erhaltung einer energischen Nitrifikation zurückbleibt. Findet reichlicher Regen statt, so erhält man ohne Stickstoffdünger sehr gute Erträge, welche eine ebenso grofse Menge N enthalten, wie in den Brachfeldern nitrifiziert worden ist. — 3. Die in den Feldern vorhandenen enormen Vorräte von stickstoffhaltigen Substanzen sind unthätig. Um gute Ernten zu erzielen, mufs man mit

grofsen Kosten Chilesalpeter anwenden. Aus den Verss. des Vf.'s ergiebt sich, dafs die Trägheit des Bodens überwunden wird, wenn die Thätigkeit der Fermente durch genügende Feuchtigkeit begünstigt wird, u. dafs dadurch Nitrate in solchen Mengen gebildet werden, dafs bei der Stickstoffdüngung die gröfsten Ernten erzielt werden. — 4. Vf. empfiehlt daher, die topographische Lage Frankreichs zu benutzen und Bewässerungskanäle für die nutzlos von den Bergen herabströmenden Wässer zu konstruieren. Hierdurch würden nicht nur die Pflanzen bewässert werden, sondern ihre Wurzeln würden auch das befruchtendste Agens, das Nitrat, in erreichbarer Nähe haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 209—13. [26/7.*].) HESSE.

Willy Meyer, *Zur Bodenimpfung mit Bakterien für Leguminosen.* Die ersten Verss. wurden bekanntlich in der Art ausgeführt, dafs man gröfsere Mengen eines Bodens, der guten Leguminosenbestand aufgewiesen hatte, auf andere Äcker übertrug. Hierbei ergaben sich oft Mifserfolge durch Überimpfung schädlicher Bakterien u. anderer Schädlinge. Auch die Impfung mit Reinkulturen von Knöllchenbakterien nach NOBBE hat bisher nur in einer verschwindend kleinen Anzahl von Fällen sichere u. eklatante Erfolge geliefert; Mifserfolge sind jedoch vielfach nur durch unrichtige Ausführung der Versuche entstanden. Dem Vf. ist es aufgefallen, dafs selten ein schlechtes Gedeihen der Leguminosen auf lockeren Bodenarten beobachtet wird. Da nun in den lockeren Böden viel Luft zirkuliert, so glaubt Vf., dafs diese für das Gedeihen der Bakterien sehr in Betracht kommt, und dafs in schweren Bodenarten nur nach Lockerung derselben — am einfachsten durch Kalkdüngung — die Impfung von Erfolg sein wird. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 256—58. 24/7. [9/7.] Görlitz. Öff. chem. Lab. von Dr. B. ALEXANDER-KATZ.) HEFELMANN.

Willy Meyer, *Erfahrungen über die Wichtigkeit der Bodenanalyse zur Beurteilung der Bodenarten.* Die Bodenanalyse war längere Zeit in der Praxis zurückgetreten u. kommt erst in neuerer Zeit wieder mehr in Aufnahme. Man konnte wohl den Gehalt des Bodens an Nährstoffen bestimmen, wufste aber nie, welcher Anteil der Gesamtnährstoffe von den Pflanzen voraussichtlich assimiliert werden würde. Es hat sich indes herausgestellt, dafs fast jeder Boden, der relativ reich an Nährstoffen ist, auch relativ reich an leicht assimilierbaren Nährstoffen ist, und aus diesem Grunde leistet die Bodenanalyse in der Mehrzahl der Fälle gute Dienste. Vf. zeigt nun an drei Verss. aus der Praxis, dafs trotz guter Versorgung eines Schlages mit K_2O, P_2O_5 u. N-Dünger der Erfolg doch ausbleiben mufs, wenn es, namentlich bei humusreichen Böden, an CaO fehlt. Für das Bedürfnis an P_2O_5 sind Düngungsverss. allein nicht mafsgebend. Auch WAGNER tritt immer mehr für Überschufsdüngung ein, u. es ist anzunehmen, dafs P_2O_5 im Boden aus allen Düngemitteln allmählich in eine unl. Form übergeht, in der sie aber trotzdem durch die Pflanzenwurzeln aufgenommen wird, sobald durch schwache Düngung mit ll. P_2O_5 eine Kräftigung der Pflanzen erfolgt ist. Durch die Analyse ist der Mangel an P_2O_5 leicht zu eruieren. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 258—60. 24/7. [9/7.] Görlitz. Öff. chem. Lab. von Dr. B. ALEXANDER-KATZ.) HEFELMANN.

P. P. Dehérain, *Über die Fixierung und Nitrifikation des Stickstoffs in der Ackererde.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1091; C. **93**. II. 119) hat Vf. dargelegt, dafs der Luft ausgesetzte Erde, wenn sie vor Abkühlung u. Austrocknung bewahrt wird, enorme Quantitäten N erzeugt. Vf. wollte in voller Nitrifikation begriffene Erde während des Winters aufbewahren, um sie im Frühjahr auszusäen, in der Hoffnung, eine schnelle Nitratbildung hervorzurufen. Diese Verss. ergaben 1896 und 1897 keine besonderen Resultate, es wurde aber beobachtet, dafs während des Aufbewahrens unter häufigem Bearbeiten mit der Schaufel und Bewässerung mit reinem W., so dafs der Wassergehalt stets 20—25% betrug, die Nitri-

fikation ganz rapide Fortschritte machte. Es ergab sich insbesondere, dafs die Menge des organ. Stickstoffs sich bedeutend weniger verminderte, als der Nitratstickstoff erhöht wurde, so dafs also der Gesamtstickstoff bedeutend sich vermehrte. Vf. teilt eine Reihe von Tabellen mit, aus denen hervorgeht, dafs bei einer Erde vom Dezember 1895 bis März 1897 eine Vermehrung des Gesamtstickstoffs von 3,27 g auf 4,23 g, d. h. um $^1/_4$ stattfand; bei einer anderen Erde hatte sich der organische N nur unbedeutend vermindert, der Gesamtstickstoff aber war um $^1/_8$ vermehrt. — Folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate über die Bestimmungen des N bei einer Erdmasse von ca. 20 kg, welche unter Aufsicht des Vf.'s in Grignon ausgebreitet, von Zeit zu Zeit bewässert und mit der Schaufel bearbeitet worden waren:

Datum der Probeentnahme:	Salpeterstickstoff pro Kilogramm. Gramme	Organischer Stickstoff pro Kilogramm. Gramme	Gesamtstickstoff pro Kilogramm. Gramme
November 1896	0,0	1,720	1,720
6. Januar 1897	0,156	—	—
20. Januar 1897	0,212	—	—
27. Januar 1897	0,237	1,680	1,917
18. Februar 1897	0,219	1,760	1,979
3. März 1897	0,256	1,680	1,936
22. März 1897	0,310	1,720	2,030
31. März 1897	0,320	1,770	2,090
14. April 1897	0,395	1,970	2,360
8. Mai 1897	0,358	1,970	2,328
7. Juni 1897.	0,390	1,900	2,290

Es hat also eine bedeutende Fixierung von N und eine energische Nitrifikation stattgefunden. — Das langsame Austrocknen der Erde ist manchmal nicht von schädlichem Einflufs. Aber das plötzliche Austrocknen bei Regenmangel erniedrigt die Nitratbildung bedeutend. Die Arbeit der Fermente scheint nur eine grofse Wirkung zu haben, wenn sie kontinuierlich ist. Beträchtliche Nitrifikation und Fixierung von N wurde nur beobachtet, wenn die Erde gegen plötzliche Schwankungen der Temperatur u. der Feuchtigkeit geschützt wird. Erstere können nicht verhindert werden. Dagegen kann das Land gut bewässert werden, und ergiebt sich aus diesem Grunde auch dieselbe Schlufsfolgerung, die in der vorigen Arbeit (S. 623) gezogen worden war. Man sollte, wo es möglich ist, Bewässerungen vornehmen. Man würde dadurch die Ausgaben für Dünger sparen und doch die Fruchtbarkeit vermehren, da ja die Nitrifikation auf Kosten des N der Atmosphäre erfolgt. Wenn es sich so verhält, dann müssen die Bauern in ihren Boden die zur Fixierung des N nötigen Elemente bringen. Es ist also die Wichtigkeit der Anwendung von Stallmist und Gründünger von neuem bestätigt, denn diese Dünger wirken nicht allein durch ihren N, wie man gewöhnlich annimmt, sondern auch durch ihre kohlenstoffhaltige Substanz, deren Zerstörung zum Leben und zur Thätigkeit der stickstoffbindenden Fermente nötig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 278—83. [2/8.*].) Hesse.

J. L. **Beeson**, *Die physikalische Einwirkung verschiedener Salze und Düngemittel auf den Boden, soweit sie die Faktoren beeinflufst, welche dessen Feuchtigkeitsvorrat regeln.* Vf. studiert die Einw. zahlreicher Salze auf den Erdboden und auf folgende vier Faktoren, welche für seinen Feuchtigkeitsvorrat mafsgebend sind: Sättigungsmenge, Betrag des Durchsickerns, der Verdunstung und des kapillaren Auftriebes. Wenn sich diese Faktoren bei Salzzusatz ändern, so geschieht dies stets im gleichen Sinne. Dies zeigt, dafs die Veränderungen die gleiche Ursache haben.

Diese Ursache ist nach Ansicht des Vf.'s bei den Salzen, welche eine Verkleinerung der Faktoren hervorrufen, z. B. Soda, eine Auflockerung des Bodens in kleinere Aggregate, im umgekehrten Fall die B. größerer Aggregate. Von den als Düngemitteln üblichen Salzen hat nur Natriumnitrat in üblicher Menge schon eine nennenswerte Einw. Größer ist die Wirkung von Kochsalz und Soda. Die Bestimmung der genannten Faktoren in dem im Original abgebildeten App. des Vf.'s empfiehlt letzterer für alle Bodenunterss., weil maßgebend für den Feuchtigkeitsbedarf des Bodens und infolgedessen auf die richtige Auswahl der passenden Saat; auch müßte bei Auswahl der Düngemittel diese Einw. derselben berücksichtigt werden u. dahingehende Feldexperimente gemacht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 620 bis 649. August. [4/6.] Lab. of Bethel College. Russelville, Ky.) Posner.

A. Petermann, *Sind die chemischen Sterilisationsmittel der menschlichen Exkremente den landwirtschaftlich wichtigen Pflanzen und den nützlichen Bodenbakterien schädlich?* Vf. unterzog nach dieser Richtung eine Reihe von Desinfektionsmitteln einer eingehenden Prüfung, und zwar durch Anwendung in verschiedenen Stärken bei Keimverss. und Vegetationsverss. Er fand, daſs ein Gemisch von festen und flüssigen Exkrementen nach der Behandlung mit Schwefels., Phosphors., wss. Auszug von Superphosphat, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Chlorzink u. Lysol im Verhältnis von 1 bis 1,5 : 100 steril wurde. Derartig sterilisierte Exkremente schädigten bei einer Düngung von 20—25 cbm auf den Hektar die Keimung und die Erträge der Versuchspflanzen nicht und hemmten auch nicht die Entw. der nitrifizierenden u. Knöllchenbakterien. (Bull. Stat. agric. Gembloux **1897**. 5—16. Juni. Gembloux.) Haefcke.

H. W. Wiley, *Über den Einfluſs von humushaltigem Boden auf den Stickstoffgehalt des Hafers.* Vf. berichtet über Kulturverss. mit Hafer auf einem Erdboden aus Florida, welcher in lufttrockenem Zustand über 83% organischer Substanz enthielt, unter Anwendung verschiedener Düngemittel. Der auf diesem Boden gezogene Hafer enthielt ca. 25% Stickstoff mehr, als solcher aus gewöhnlichem Ackerboden. Kali- u. stickstoffhaltige Dünger waren ohne Einfluſs auf das Wachstum. Phosphatdünger vermehrten das Wachstum, aber verminderten den Prozentgehalt an Stickstoff in der Pflanze etwa in gleichem Maſse, u. zwar gleich bei Zusatz von Phosphat oder freier Phosphorsäure. Der Hafer nimmt also aus humushaltigem Boden direkt Stickstoff auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 605—14. August. [7/6.] Chem. Lab. d. Verein. Staaten v. Amerika. Abtlg. Agrikultur.) Posner.

Maercker, *Über den Futterwert der Kakaoschalen.* Kakaoschalen, I. ganz staubfrei, II. fein gemahlen und III. ganz und staubhaltig, lieferten folgende Werte:

	I. Prozente	II. Prozente	III. Prozente
Feuchtigkeit	9,08	6,50	9,95
Eiweiſs	13,56	14,13	12,69
Eiweiſs, verdaulich	6,06	7,07	4,38
Fett	2,65	6,76	3,96
Rohfaser	29,14	25,80	21,55
Asche	6,32	6,44	7,26
N-freie Extraktstoffe	39,25	40,37	44,59

(Mittlg. d. Verb. deutsch. Schokol.-Fabr. **1896**. 32; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 49.) Proskauer.

Hermann Hucho, *Untersuchungen über Schafmilch mit besonderer Berücksichtigung der ostfriesischen Milchschafe.* Bisherige Feststellungen lassen erkennen, daſs Menge und Beschaffenheit der Schafmilch individuell und in gewisser Weise auch je

nach der Rasse verschieden sind. Nichtmilchschafe mögen in Deutschland unter normalen Verhältnissen 40—80 kg Milch bei relativ kurzer Laktation geben; in den ersten 2—3 Monaten 20—40 kg mit 3,0—4,5°/$_0$ Fett. Ostfriesische Milchschafe geben mehr Milch. Die Qualität der Milch ist von der der anderen nicht verschieden; nur ist infolge des gröfseren Milchertrages die absolute Fettmenge gröfser. Mit zunehmender Laktation steigt D., Trockensubstanz, Fettgehalt, Proteïn und Asche; Milchzucker fällt aber in mehr oder weniger regelmäfsiger Weise. Gegenüber der Kuhmilch ist die Schafmilch substanz- und vor allem auch fettreicher, wobei in der Trockensubstanz bei letzterer der Fettgehalt überwiegt, der Milchzucker mehr zurücktritt, als bei der Kuhmilch. Kolostralmilch ist wesentlich von der normalen verschieden. Sonst ähnlich wie bei Kuhmilch scheint bei der Schafmilch auch noch der Fettgehalt anfangs abnorm hoch zu sein. Nach 2—3 Tagen ist die Milch als normal anzusprechen. Von den einzelnen Stoffen der Schafmilch unterliegt das Fett am meisten Veränderungen, nach ihm Milchzucker, weniger das Proteïn und die Asche. Proteïn, Asche, Fettkügelchen, sowie sonstige Eigenschaften (Geschmack, Farbe) der Milch zeigen gewisse Abweichungen von denen der Kuhmilch. Bei den Verss. Vf.'s stellte sich heraus, dafs die Stallhaltung den Tieren nicht sonderlich gut bekam, jedenfalls aber den einzelnen Tieren verschieden. Auf besondere Futtergaben reagierten sie verschieden. Das gleiche gilt von dem Weidegange. In den vom Vf. angestellten Verss. trat durch die Weidefütterung eine Zunahme des Milchfettes nicht immer ein, auch die Milchmengen nahmen nicht durchgehends zu. Übergänge und Abweichungen von der bisherigen Lebens- u. Haltungsweise (Futteränderung, andere Melkart, Belegen, Scheeren) markierten sich stets, wenn auch unregelmäfsig in den Milcherträgen. Saugenlassen oder direktes Absetzen der Lämmer liefs weder für die Jungen, noch für das spätere Milchergebnis der Mutter etwas zu Gunsten der ersteren erkennen. Bei gebrochenem Melken war die letztgewonnene Milchportion stets fettreicher, als die vorentnommene. Bei strichweisem Melken zeigten sich Regelmäfsigkeiten für die Milch der einen oder anderen Seite, bezw. des linken oder rechten Striches des Euters nicht. (Landw. Jahrb. **26**. 497—547. Leipzig.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. Goldschmidt, *Über Entwicklung der Krystallformen. (Mit 4 Tafeln).* Vf. sucht in der vorliegenden Abhandlung die Wirkungsweise der flächenbildenden Partikelkräfte aufzuklären. Indem die Partikel nach allen Richtungen anziehend wirkt, ist sie mit einer Kräftesphäre umgeben, aus der sich durch Zerlegung der Zwischenkräfte in Komponenten nach bevorzugten Richtungen mindestens vier Primärkräfte (senkrecht auf die Flächen eines Tetraeders) ausscheiden. Sind die bevorzugten Richtungen die Geraden aus dem Schwerpunkt der Partikel nach den Schwerpunkten ihrer diskreten Massenteile, so sammeln einige, die Hauptprimärrichtungen — vielleicht die Richtungen durch die Schwerpunkte der gröbsten Massen — einen grofsen Teil der Sphäre in sich. Die gröbsten Massen fixieren durch ihre Lagerung den Aufbau der Partikel und weiterhin die Richtung und Intensität der krystallbauenden Kräfte, so dafs hiermit nun Form, Aufbau der Krystalle und Zus. der Partikel verknüpft sind. Durch die Fähigkeit der Primärkräfte, sich in bestimmter Weise zu differenzieren und gegenseitig zu beeinflussen, sind in der Kraftsphäre eine grofse Reihe von flächenbildenden Resultanten als möglich vorgebildet, von denen die Beobachtung eine gewisse Anzahl, das Formensystem einer Krystallart, nachweisen läfst. Ist der Aufbau der Partikel aus Molekülen, dem des Moleküls aus Atomen ähnlich, so liegt es nahe, die Projektionen der Krystallbilder auch in der Stereochemie anzuwenden; die Grundzüge der Formentw. sind alsdann durch Zahl u. Ort

der besonders kräftigen Moleküle (Hauptmoleküle) bestimmt, während der feinere Ausbau den nicht bevorzugten Nebenmolekülen zufällt; die Orientierung des Moleküls in der Partikel aber wird durch die Ungleichheit der mit seinem chemischen Aufbau zusammenhängenden, den äufseren Partikelkräften ähnlichen Kräfte nach verschiedenen Richtungen bedingt. Die Anordnung der die Formentw. bestimmenden Moleküle in der Partikel und der zugehörigen Kräfte wird als Anlage bezeichnet. Partikel und auch Moleküle von gleicher Anlage können als isoedrische bezeichnet werden, so dafs isomorphe Partikel isoedrische mit isoedrischen Molekülen sind. Die Anlage ist frei, wenn die Moleküle der Partikel in einer Ebene gleichmäfsig von aufserhalb liegenden beeinflufst werden. Sind in diesem Falle die Moleküle gleich, so liegt trigonale, tetragonale, hexagonale Anlage vor, sind sie ungleich, so ist die Anlage pseudotrigonal etc. Werden die Moleküle der Ebene durch aufsenstehende aus der freien Anlage verschoben, so ist die letztere beeinflufst. Die Anlage im Raum ist von der Zahl und Anordnung der Hauptmoleküle abhängig, sind diese gleich, so erhalten wir bei 4, 6, 8, 12 Primärknoten (Projektionen der Primärrichtungen) die tetraedrische, hexaedrische, oktaedrische, dodekaedrische Anlage und bei 9 Mol. und 8 Primärknoten die hexagonale. Die Moleküle in der Partikel können durch andersartige ersetzt werden, hierbei kann sich die Symmetrie ändern, die Anlage aber bleibt bis zu einer gewissen Grenze dieselbe, alsdann tritt Umlagerung ein, so dafs aus der dodekaedrischen Anlage jede der sechs Hauptsymmetrien resultieren kann. Bezüglich der Besprechung der vom Vf. gezeichneten Projektionsbilder mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. Krystall. **28**. 414—51. Heidelberg.)
Hazard.

C. Viola, *Über Homogenität.* Vf. kommt auf mathematischem Wege zu folgender Definition: „Eine homogene Struktur ist mit einer periodischen Funktion im Raume gleichbedeutend; oder vielmehr sie ist eine solche, wo alle physikalischen Erscheinungen der Materie dieselben Werte in einer unendlichen Anzahl von Punkten erlangen, wenn wir uns die Struktur als unbegrenzt denken". Da sich nun der Begriff der Homogenität auf eine grofse Zahl verschiedener physikalischer Erscheinungen bezieht, entwickelt der Vf. weiter, dafs eine homogene Struktur ohne Unstetigkeiten nicht denkbar ist. „Eine Homogenität des ersten Grades hat drei Unstetigkeiten, u. in jedem Unstetigkeitselementarparallelepipedon giebt es stets eine Ebene, in welcher an allen Punkten sämtliche physikalische Erscheinungen sich genau gleich wiederholen, und durch jeden Punkt geht eine solche Ebene, u. zwar eine einzige". Entsprechend lautet die Definition für eine Homogenität des n. Grades, deren Diskussion zu folgendem wichtigen Ergebnis führt: „Alle Punkte einer homogenen Struktur sind unter sich nicht gleichwertig in bezug auf irgend eine physikalische Erscheinung; nur diejenigen Punkte sind es, welche in bezug auf einen gegebenen Punkt periodisch im Raume angeordnet sind. Aber in jedem Punkte einer homogenen Struktur ist der zweite Differenzialparameter der eine bestimmte physikalische Erscheinung darstellenden Funktion gleich Null". (Z. Krystall. **28**. 452—67. Rom.) Hazard.

E. v. Fedorow, *Nachträgliche Studie über Symmetrielehre.* Die Arbeit bringt nichts wesentlich Neues, beschäftigt sich vielmehr mit der Darst. der Symmetrielehre, da Vf. deren Elemente für endgültig aufgestellt hält. Als bester Weg bietet sich die mathematische Analyse dar, weil jede Symmetrieart durch analytische Gleichungen dargestellt werden kann. Bezüglich der Details, die Vf. für die erwünschte Einheitlichkeit in der Auffassung der Symmetrielehre vorbringt, mufs an dieser Stelle auf das Original verwiesen werden. (Z. Krystall. **28**. 468—82. Moskau.) Hazard.

E. v. Fedorow, *Versuch einer Theorie der Thermodynamik der Krystalle.* Vf. kommt zu folgenden Resultaten: In jedem Krystalle giebt es drei, im allgemeinen schief gestellte Hauptausdehnungsaxen, welche den drei konjugierten Axen der Theorie

der homogenen Deformationen entsprechen. Diese Axen sind die Hauptstrukturrichtungen des Krystalls und jedenfalls rational. Bei der richtigen Aufstellung derselben erhält das Gesetz der linearen Ausdehnung längs derselben seinen regelmäſsigsten Ausdruck. Auſserdem sind in vielen Krystallen, und zwar sogar in einaxigen, noch Schiebungen anzunehmen. Die Schiebungsflächen sind die wichtigsten Strukturflächen und die Schiebungsaxen die wichtigsten Strukturaxen. Auch das Gesetz der Schiebung durch die Wärme erhält bei richtiger Auswahl der Schiebungselemente den regelmäſsigsten Ausdruck. Das Gesetz der Ausdehnung durch die Wärme erhält wahrscheinlich auch für Krystalle eine allgemeinere Anwendung, als dies gewöhnlich angenommen wird. Speziell für den Calcit war bis jetzt dieses Gesetz durch das Vorhandensein der Schiebungen maskiert. — Zu diesen Resultaten gelangte der Vf. hauptsächlich durch die Unters. der Feldspäte, über die im speziellen er folgende Ergebnisse veröffentlicht: „Für den Orthoklas, ebenso wie für die Feldspäte überhaupt, muſs die übliche Aufstellung durch eine andere ersetzt werden, für welche die frühere Axe [100] vertikale Stellung und also das Symbol [001] erhält, [010] ihre Lage behält, die Fläche $(20\bar{1})$ das Symbol (001) und die Fläche (110) das Symbol $(1\bar{1}1)$ erhält. Bei dieser Aufstellung erweisen sich die Feldspäte als pseudotetragonal, d. h. die Axeneinheiten auf [100] und [010] werden sehr ähnlich, u. beide bilden mit der Axe [001] einen dem rechten angenäherten Winkel. Mit dieser Aufstellung stimmen die meisten bekannten physikalischen Eigenschaften der Feldspäte recht gut überein, unter denselben sogar die optischen, wenn auch die letzteren mehr als andere Eigenschaften innerhalb der Reihe der Feldspäte auseinandergehen. Nur für diese Aufstellung bilden die Ausdehnungskoeffizienten regelmäſsige Reihen. Die pseudotetragonale Natur der Feldspäte kommt hierbei dadurch sehr scharf zum Ausdrucke, daſs der relative Ausdehnungskoeffizient für die Axe [001] sich bedeutend gröſser erweist, als derjenige für die Axe [100], wenn die Axe [010] für die Einheit angenommen wird". (Z. Krystall. **28**. 483—501. Moskau.) Hazard.

A. Schwantke, *Die Drusenmineralien des Striegauer Granites.* Zu den Fundstätten gehören auſser Striegau noch Järischau, Pilgrimshain, Poischwitz, Tschirnitz, Dätzdorf, Groſs-Rosen, Häslicht etc. In dem meist mittel- bis feinkörnigen, hellfarbigen Granit finden sich, von der normalen B. abweichend, basische Konkretionen, glimmerarme oder -freie, feldspatreiche Schlieren, endlich Gänge und pegmatitische Ausscheidungen. Die Gänge sind entweder feinkörnig von der Natur der Schlieren (Aplitgänge), oder es sind Gänge von Fluſsspat und Erzen, oder endlich reine Quarzgänge, meist ohne Erz. Die pegmatitischen Ausscheidungen enthalten die Drusenräume, aus denen hauptsächlich der Vf. die folgenden 54 Mineralien aufführt: Biotit, Hornblende, Granat, Orthit, Zirkon (Malakon), Titaneisen, Rutil, Anatas, Fergusonit, Magnetit, Kupferkies, Magnetkies, Molybdänglanz, Arsenkies, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Eisenglanz, Kalifeldspat, Quarz, Albit, Phlogopit, Muskovit, Lepidolith, Zinnwaldit, Turmalin, Chlorit, Pennin, Aphrosiderit, Strigovit, Fluorit, Beryll, Apatit, Titanit, Epidot, Axinit, Prehnit, Pektolith, Chabasit, Heulandit, Desmin, Laumontit, Skolezit, Apophyllit, Pilinit, Kalkspat, Malachit, Limonit, Kaolin, Damourit, Pinitoid, Pinguit, Psilomelan, Hyalith (Opal). Kürzlich ist auch Phenakit vorgekommen.

Was die Paragenese anlangt, so ist Biotit der älteste Bestandteil des Granits und ebenso das älteste Drusenmineral, aber etwa ebenso alt sind Amphibol, Granat, Orthit, Zirkon, Fergusonit und ein Teil der Erze, alle bekannt als Gemengteile des Granits, und zwar als Einschlüsse des Kalifeldspats, aber nicht alle, wenigstens nicht sicher, als Drusenmineralien. Nach dem Biotit und den genannten Mineralien ist der Kalifeldspat das älteste Drusenmineral, dem alle übrigen Mineralien aufsitzen. Etwa gleichalterig mit ihm sind Quarz u. Albit, welch' letzterer teils in jenen ein-, meist aber auf ihm aufgewachsen ist. Auf Albit sitzen Phlogopit, Lepidolith und Zinn-

waldit, sowie Pennin. Lepidolith umschliefst den Turmalin, Aphrosiderit ist vom Alter des Pennin. Indem bezüglich der weiteren Angaben auf das Original verwiesen wird, sei nur noch erwähnt, dafs die Zeolithe mit die jüngsten Gebilde sind, nach ihnen folgt vor allen noch der Kalkspat. Der Eisenglanz soll nicht aus Pyrit hervorgegangen sein. Die ältesten Drusenmineralien, die gleichzeitig Granitbestandteile sind, sollen durch Absatz aus dem bei der Gesteinsbildung vorhandenen W. entstanden sein, während die jüngeren Mineralien, besonders auch der verbreitete Epidot, sich aus der bei der Mineralumwandlung frei werdenden Kiesels. bildeten. Der Kalkspat soll nicht auf im Granit eingeschlossene Sedimentärkalkbrocken zurückzuführen sein. (Inaugural-Dissertation. 88 SS. Breslau 1896; Jahrb. für Mineral. **1897.** II. 4—6. Ref. Bauer.) Hazard.

Gewinnung *des Platins in Rufsland.* Der vom russischen Finanzministerium kürzlich herausgegebene Bericht führt aus, dafs Rufsland für die Platingewinnung das erste Land der Welt ist, indem hier 40-mal soviel gewonnen wird, als in allen übrigen Ländern zusammengenommen. Im Jahre 1880 betrug die Menge 2946 kg. 1895 schon 4413 kg. Das Metall wird ausschliefslich im südlichen Ural gefunden, roh nach Deutschland ausgeführt und daselbst verhüttet. Der Preis war in den letzten Jahren sehr hoch, gegenwärtig kostet 1 kg Rohplatin in Rufsland ca. 900 Mark. Aufser dem Platin wird bei dem Abbau noch in kleinen Mengen Iridium gefunden. Im vorigen Jahre betrug die gesamte M. des gewonnenen Iridiums nicht mehr als 4,1 kg, und 1894 wurde dieser Betrag nur wenig übertroffen. (Dingl. Pol. J. **303.** 240. 1897 nach der „Eisenzeitung"; Jahrb. f. Mineral. **1897.** II. 7. Ref. Bauer.) Hazard.

A. P. Brown, *Krystallisation des Molybdänits.* Krystalle von Frankford und Philadelphia glänzten hinreichend, um Messungen mit dem Reflexionsgoniometer zu gestatten. Hexagonaler Habitus, nämlich sechsseitige Prismen von tonnenartiger Form. $a:c = 1:1{,}908$. Beobachtet: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{30\bar{3}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$. Viele Krystalle haben nur zwei Pyramiden und das basische Pinakoid. (Proc. Acad. Nat. Sciences **1.** 210—11. 1896. Philadelphia; Jahrb. f. Mineral. **1897.** II. 9. Ref. Bayley.) Hazard.

K. Busz, *Korund als Produkt der Kontaktmetamorphose in Dartmoor.* Der Fundort ist nahe bei South Brent am Südende des postcarbonischen Dartmoorgranits. Im Kontakt mit diesem Granit wurde ein Kalklager fast ganz in stark optisch anomalen, zum Teil regelmäfsig nach $\infty 0$ begrenzten, hellbraunen Kalkeisengranat umgewandelt. Der Granat liegt zuweilen in zuckerkörnigem Anorthit und wird von Axinit und Malakolith begleitet. Im Kontakt ist der Granit stellenweise in einen Felsitporphyr übergegangen, welcher viele kleine, weifse, zum Teil deutlich sechsseitige, um Thonschiefereinschlüsse angehäufte Korundkrystalle enthält. Das Magma löste offenbar einen Überschufs von Al_2O_3 aus jenen, der sich als Korund wieder abschied. (Geological Magazine **3.** 389—90; Jahrb. f. Mineral. **1897.** II. 11. Referent Bauer.) Hazard.

E. Philippi, *Ein neues Vorkommen von Mikroklin im Spessart.* Der lichtfleischrote, dem von Gasern bei Meifsen ähnliche Mikroklin stammt aus einem Pegmatitgange im Hauptgneifs zwischen Unterafferbach und Goldbach. Albitschnüre sind makroskopisch nicht nachweisbar, wohl aber mikroskopisch Streifen u. feine Striche, so dafs ein Mikroklinperthit vorliegt. D. 2,562. Ein Stück mit wahrscheinlich mittlerem Na-Gehalt ergab die unten angegebene Zus. Aus dem CaO-Gehalt berechnen sich 1,10 Anorthit und aus dem Na_2O-Gehalt 15,75 Albit; es ist also dem Kalifeldspat ein Plagioklas beigemischt, dessen Menge 16,85 % des Ganzen beträgt, und in dem Anorthit und Albit im Verhältnis 1 : 14,3 vereinigt sind. Für den Kalifeldspat

erhält man dann, auf 100 berechnet, 63,84 SiO_2, 19,85 Al_2O_3, 16,31 K_2O. Legt man den Gehalt von 19,85 Al_2O_3 als ursprünglich zu Grunde und nimmt an, daſs die Zers. wesentlich den Kalifeldspat betroffen hat, so erhält man eine ursprüngliche Zus. des Mikroklins aus 84,15 Teilen Kalifeldspat u. 15,85 Teilen Plagioklas von der angegebenen Zus.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
63,84	19,74	0,03	0,21	0,06	13,42	1,82	0,39	99,51.

(Bericht über die SENCKENBERG'sche naturforschende Gesellschaft Frankfurt a. M. **1896**. 125—33; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 22—23. Ref. BAUER.) HAZARD.

H. Riess, *Die monoklinen Pyroxene des Staates New-York*. Pyroxene mit weniger als 3% Al_2O_3 werden als Diopside bezeichnet, die mit mehr heiſsen Augite. Die Mineralien finden sich: 1. als primäre Bestandteile von Gneiſsen und Gabbros in der Lake-Champlain-Region und in anderen Gegenden; 2. als Kontaktprodukte zwischen den Eruptivgesteinen und den von ihnen durchbrochenen Kalken bei Russel, East Russel, Gouverneur, Pierrepont, Diana, Natural Bridge, Rossie, Oxbow, De Kalb, Edwards; 3. eingesprengt im dynamometamorphen Kalk bei Kingsbridge, Sing-Sing, Pawling und Paterson; 4. zusammen mit Magneteisen in der Nachbarschaft von Port Henry u. in der Highland Region im südöstlichen Teile des Staates. Die heller gefärbten Varietäten sitzen in den dynamometamorphen Kalken, die dunkleren in den Kontakthöfen u. den Eruptivgesteinen. Mit den durch Kontakt entstandenen Pyroxenen sind vergesellschaftet: Skapolith, Feldspat, Wollastonit, Amphibol, Titanit, Glimmer, Turmalin, Chondrodit, Zirkon u. Quarz. Die Resultate vieler Analysen der thonerdehaltigen Pyroxene zeigen, daſs TSCHERMAK's Annahme, Ca sei immer gröſser, als Mg + Fe, für die New-Yorker Vorkommnisse nicht zutrifft. Die dunkleren Pyroxene gehen gewöhnlich in Uralit, die helleren in Tremolit über. Andere Zersetzungsprodd. sind Serpentin, Chlorit, rosenroter Granat und Clintonit. Analysen: 1. Körniger, durchsichtiger, hellgrauer Pyroxen in Kalkspatadern. Cascadeville, Essex County. 2. Dunkelgrüne Pyroxenkrystalle aus der Kontaktzone zwischen Anorthosit und Kalk. Diana, Lewis County. 3. Schwarze Pyroxenkrystalle im Kalkspat. Weston Magnetite Mine, Keene, Essex County. 4. Dunkelgrüne, prismatische Körner im Kalkstein. Keene, Essex County. 5. Diallag in Gabbro. Mt. Marcy, Essex County. 6. Grüne Augitkrystalle mit Mikroklin und Albit. Pitcairn, St. Lawrence County. 7. Schwarzer Pyroxen mit Magnetit. Port Henry, Essex County. 8. Dunkelgrüne Krystalle in Skapolith im Kontakt zwischen Granit und Kalkstein. Warwick Township, Orange County. 9. Leucitaugit in rundlichen Körnern mit Calcit und Seybertit. Amity, Orange County. 10. Hell gefärbte, fast durchsichtige Krystalle aus Kalkstein. Sing-Sing, Westchester County. 11. Diopsid. De Kalb, St. Lawrence County. 12. Weiſser Pyroxen mit Sphen, braunem Amphibol und Graphit im Kalkstein. Port Henry, Essex County. 13. Grüner, glasiger Diopsid. Russel, St. Lawrence County.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Alk.	Glühverl.	Summe	D.
1.	54,63	5,26	—	3,00	22,63	14,18	—	—	99,70 [1])	—
2.	53,97	4,94	0,50	8,63	23,96	7,32	—	—	99,32 [1])	3,36
3.	56,00	8,44	4,70	2,40	21,63	5,23	0,50	0,20	99,10	3,5
4.	56,14	8,19	0,38	2,85	17,79	13,67	—	—	99,02	—
5.	46,28	7,38	2,21	14,80	18,78	8,91	—	1,115	100,065 [2])	3,386

[1]) Im Original sind die Summen: 1. 99,66, 2. 99,32, 6. 99,39, 8. 99,92, 11. 99,89, 12. 99,80, 13. 99,91 angegeben.

[2]) Nr. 5 enthält 0,59% TiO_2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Alk.	Glühverl.	Summe	D.
6.	54,57	3,09	—	1,30	21,42	18,56	0,10	0,15	99,49 [1]	—
7.	49,12	7,49	3,53	15,98	17,30	6,06	—	—	99,48	3,60
8.	52,01	5,82	0,67	6,86	26,90	11,26	0,50	—	104,02 [1]	3,60
9.	50,05	7,16	0,56	—	25,63	14,48	—	1,66	99,54	3,26
10.	53,30	4,11	—	0,80	24,82	16,18	—	0,15	99,36	3,18
11.	54,86	0,75	—	1,30	24,13	18,14	0,35	0,10	99,63 [1]	3,29
12.	54,57	1,12	—	1,80	23,25	17,78	0,70 (K_2O)	0,38	99,60 [1]	3,27
13.	54,94	2,42	—	1,29	25,38	17,60	0,28	—	101,91 [1]	3,00.

(Annals of New-York Akademy of Sciences **9.** 126—78. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897.** II. 26—28. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

G. P. Merrill, *Asbest und asbestähnliche Mineralien.* Der Handelsname Asbest umfaſst vier verschiedene Mineralien, die nur die faserige Struktur und mehr oder minder vollkommene Feuerfestigkeit gemeinsam haben. Es sind dies: 1. Monokliner Amphibol (Tremolit); 2. Serpentin (Amianth); 3. anthophyllitischer Asbest und 4. Krokydolith. Zwischen den anthophyllitischen und tremolitischen Asbesten wurde bisher kein Unterschied gemacht, 24 Proben aus dem Museum der Vereinigten Staaten zeigten indessen, daſs 12 Anthophyllite, 7 asbestartige Tremolite und 2 uralitische Hornblenden vorlagen. Die Anthophyllite löschen gerade aus, während die Tremolite schiefe Auslöschung erkennen lassen. Jede Faser ist als ein von Spaltungsflächen begrenztes verlängertes, zuweilen durch Pressung gestörtes Prisma aufzufassen. In den virginischen „Seifenstein“-Brüchen ist der — übrigens wahre — Asbest (Analyse 1) auf plattflächige Zonen beschränkt, welche die Kluftflächen in einem zersetzten Pyroxenit (?) begrenzen. In den Riffen von Alberton in Maryland

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO
1.	56,26	1,81	—	6,40	11,98	20,85
2.	56,75	1,54	—	10,76	0,10	27,46
3.	51,84	—	1,51	—	—	24,54

	MnO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	Spur	nicht best.		2,65	99,95
2.	Spur	nicht best.		2,88	99,49
3.	nicht best.	0,25	0,45	20,18 *)	98,77

*) H_2O bei 110° 10,55%, bei heller Rotglut noch 9,63%.

bildet der faserige Anthophyllit (Analyse 2) eine glattflächige Zone zwischen schieferigem Strahlsteinfels und einem dunklen unreinen, aus Gabbro oder Olivin entstandenen Serpentin. In den nämlichen Riffen bildet ein körniger, glimmerhaltiger, dolomitischer Kalk dünne Lagen im Gneiſs. Derselbe wird von durch Rutschflächen begrenzte Spalten durchzogen, welche von einem weiſsen, asbestartigen, in der Richtung der Rutschflächen gefaserten Mineral ausgefüllt sind. Die Fasern dieses Minerals sind orthorhombisch, die chemische Zus. (Analyse 3) ist anomal. Der Vf. erklärt den Asbest in allen Fällen für eine Neubildung, die von einem rhombischen oder monoklinen Pyroxen oder vielleicht auch von einem Amphibol herrührt. Es ist möglich, daſs der rhombische Pyroxen Anthophyllitasbest liefert, während die monoklinen MgO- und CaO-haltigen Varietäten des Augites tremolitische Asbeste geben. (Proceedings. United States Natural History Museum **18.** 281—92. 1895; Jahrb. für Mineral. **1897.** II. 29—30. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

C. W. v. Gümbel, *Grünerde vom Monte Baldo (Grünerde von Verona, Terra verde di Brentonico, Seladonit Glockers z. T.).* Die ersten drei Analysen von

SCHWAGER nehmen besonders auf die Oxydationsstufen des Eisens bedacht. Härte 1—3½, Anfühlen zum Teil fettig, Farbe dunkel bläulichgrün, bald heller, bald dunkler, Strich lichter, nicht glänzend. D. 2,850—2,920. Feines Pulver des schwach an der Zunge hängenden Materials wird von 25%ig. Salzs. oder 50%ig. Schwefels. in der Kochhitze nach etwa 10 Stunden völlig zersetzt u. die Kiesels. als pulverige M. ausgeschieden. Dichroismus schwach bis fehlend, Doppelbrechung schwach, Aggregatpolarisation. — Der Grünerde aufserordentlich ähnlich ist der Glaukonit, für dessen Vorkommnis vom Zollhaus am Monte Brione bei Riva am Gardasee SCHWAGER die unter 4 angegebenen Analysenresultate erhielt. Derselbe ist dort den unteren Schioschichten neben Quarz, Schwefelkies, Kalk- und Eisencarbonat in Mengen bis zu 48,87% beigemischt. Dunkelgraue bis schwarze Farbe, schmutzig blaugrüner Strich der gerundeten nierenförmigen, matt fettglänzenden Gestalten. Härte etwa 3. D. 2,955—2,952. Durch 25%ig. Salzs. wird das Pulver in wenigen Stunden unter Kieselsäureabscheidung zersetzt. Glaukonit ist leichter zersetzbar als Grünerde, 2%ig. HCl zersetzt nämlich nach 8-stündigem Kochen von ersterem 58,08%, von letzterem nur 23,86%. Das Gelöste ist in beiden Fällen sehr ahnlich zusammengesetzt. Kalilauge greift beide Stoffe ebenfalls an. Obwohl die Analyse auf keine bestimmte einfache Formel führt, hält Vf. doch den Glaukonit für einen einfachen Mineralkörper, während die Grünerde wohl ein Gemenge von sehr ähnlich zusammengesetzten Substanzen darstellt. Bei dem ähnlichen Gesamtverhalten beider Körper glaubt Vf., auch auf genetische nahe Beziehungen schliefsen zu dürfen. Er reiht beide Mineralien der Glimmergruppe an, wonach die Grünerde speziell als Seladonit zu bezeichnen ist. Der Seladonit ist somit die Grünerde der vulkanischen, der Glaukonit die der sedimentären Gesteine. Der Seladonit steht am Monte Tretto, einem Vorberg des Monte Baldo, in Gängen von einigen Zoll Mächtigkeit im Basalttuff an. Diese Grünerde rührt wahrscheinlich von der Zers. der augitischen Bestandteile des Basaltes her, es werden von ihr jährlich 15—20000 kg gewonnen, von denen die erste Sorte 2,80 Mark, die zweite 2 Mark, die dritte (grüne Tüncherfarbe) 50 Pfge. kostet. Sie wird zur Herstellung der Veroneser Grün oder Seladongrün genannten Erdfarbe verwendet, ist zu Ölfarbe nicht geeignet, wohl aber zur Frescomalerei. Mit Kreide vermengt, giebt sie das „Steingrün" der Tüncher. — Die „Klausener Grünerde" Südtirols, deren Rohmaterial wohl aus dem Fassathal kommt, dürfte durch Umwandlung des Augites entstanden sein.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
1.	54,80	0,22	7,38	13,12	7,09	0,18	0,20	3,18
2.	55,80	0,24	3,20	16,85	3,88	0,12	0,16	5,32
3.	54,84	0,10	1,22	19,16	4,39	0,28	0,24	5,34
4.	50,36	0,02	7,04	19,13	3,95	0,06	0,91	4,08

	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O	Organ. Subst.	Summe
1.	8,48	0,62	0,10	4,99	Spur	100,36
2.	9,04	1,12	0,07	4,67	Spur	100,47
3.	9,75	0,82	—	3,77	Spur	99,91
4.	6,62	1,58	0,26	6,32		100,34[1]

[1]) Incl. 0,01 Li.

(Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **26**. 545. **1896**; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 33 bis 35. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. d'Achiardi, *Die Turmaline von Elba.* Härte der rosenroten und farblosen Turmaline nahezu 8, der schwarzen nahezu 7. D. bei schwarzen Krystallen 3,086

bis 3,174, bei farblosen 3,017, bei hellrosenroten 3,026—3,028, bei dunkelrosenroten 3,037—3,043, bei grüngelben 2,950—3,014 und bei gelblichgrünen 3,068—3,083. Die Farben der Turmaline verhalten sich in der Hitze sehr verschieden, manche verschwinden vorübergehend oder für immer, manche bleiben, wie sie sind, noch andere gehen in andere über. Die Ursache für das so häufig optisch anomale Verhalten dieses einaxigen Minerals findet Vf. in dem mimetischen Bau der Krystalle, durch welchen Spannungen hervorgerufen werden. Bezüglich der Umwandlung und Zers. ist zu bemerken, dafs viele rosa- und farblose Krystalle mit Glimmerblättchen (Cookeït) bedeckt sind, die auch in die M. selbst eindringen, während im Gegensatz zu diesen Lithionturmalinen die schwarzen und grünen ganz frisch oder höchstens von einer braunen Limonithaut bedeckt zu sein pflegen. Der die Lithionturmaline bel eitende Lepidolith dürfte vielleicht ein Zersetzungsprod. derselben sein. Ist das Muttergestein, der Granit, zersetzt, so ist dies auch mit dem Turmalin der Fall, alsdann ist Veranlassung zur Entstehung zahlreicher sekundärer Mineralien gegeben. Die meisten Turmaline befinden sich im Granit des Monte Capanne im Westteil der Insel. Sie sitzen in Drusen u. verlängerten Hohlräumen (nicht Gängen!). In jeder Druse befinden sich mehrere Varietäten, doch dominiert meist die eine oder die andere. Begleitmineralien sind vor allen: Quarz (farbloser oder Rauchquarz), Orthoklas, Albit, ferner mehr zurücktretend: Biotit, Lepidolith, Granat, Apatit, Beryll, Magneteisen, Zirkon, Petalit, Flufsspat, Zinnstein, Topas, Pollux, Hydrokastorit, Stilbit, Heulandit, Orizit, Chabasit etc. Der Biotit erscheint nur, wo der Turmalin spärlich ist. Der Lepidolith ist an roten oder mehrfarbigen Turmalin gebunden. Mit rotem oder farblosem Turmalin ist ebensolcher Beryll, mit blauem auch blauer Beryll zu finden. Die sämtlichen Mineralien sind vielfach zu sekundären Hydraten zersetzt. Die Paragenese der Mineralien in den Drusen ist wesentlich anders als im umgebenden Granit, so dafs die Entstehung der Mineralien in jenen wohl eine andere gewesen sein mufs als in diesem. (Atti della Soc. tosc. di Scienze naturali, Pisa Memorie **15**. 1—74. **1896**; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 39—42. Ref. Bauer.)

Hazard.

Analytische Chemie.

E. Barral, *Eine Farbenreaktion für Pyroschwefelsäure.* Die Verb. $C_6Cl_8 \cdot Cl_2$(1·4) l. sich in Pyroschwefels. nach und nach und erteilt letzterer eine prachtvolle rotviolette Färbung. Auf Zusatz von W., auch schon beim Zutritt feuchter Luft verschwindet die Farbe, sobald die Pyrosäure vollständig in H_2SO_4 übergegangen ist. Unter dem Einflufs des W. der Schwefels. liefert das Benzolperchlorid Tetrachlorchinon, Salzs. und freies Chlor. Die Färbung ist nicht das Prod. der Einw. von Verunreinigungen der Nordhäuser Schwefels. oder von SO_3. Das Verschwinden der Färbung in dem Augenblick, wo alle Pyroschwefels. in H_2SO_4 übergeführt ist, gestattet, das Benzolperchlorid für die volumetrische Bestimmung der Pyroschwefels. anzuwenden. Man versetzt z. B. 25 ccm Nordhäuser S. mit etwas Benzolperchloridpulver, schüttelt, bis die Färbung eingetreten ist, und setzt dann tropfenweise genau titrierte Schwefels. (von 66° mit dem zehnfachen Vol. W. verd.) bis zum Verschwinden der Farbe hinzu. Hieraus läfst sich der Gehalt der Nordhäuser S. an $H_2S_2O_7$ berechnen. Färbungen der Nordhäuser S. beeinträchtigen jedoch die Ergebnisse. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 104—5. 1/8.) Proskauer.

Richard K. Meade, *Neuer Apparat zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl und eine brauchbare Spritzflasche.* Fig. 55 zeigt in ein Achtel Gröfse eine Vorrichtung zur Überführung des S aus Stahl und Eisen als H_2S in alkalische Lsg. von PbN_2O_6. Dieselbe ist ohne Weiteres aus der Figur verständlich. Die beiden

zur Aufnahme der Pb-Lsg. bestimmten Hahntrichter enthalten unten eine Filterschicht aus Glaswolle und Asbest, welche durch eine Platinsiebscheibe und drei Einstülpungen der Rohrwandung niedergehalten wird. Diese beiden Absorptionsgefäfse für H_2S werden zur Hälfte mit Pb-Lsg. beschickt. Nach Überführung des H_2S in die Pb-Lsg. unter Zuhilfenahme eines H-Stromes wird die Fl. durch die Hähne abgezogen, das PbS gewaschen, bei geschlossenem Hahn im App. durch K_2ClO_3 und 20 ccm konz. HCl oxydiert, die Lsg. in ein Becherglas abgezogen u. mit ihr $BaCl_2$ gefällt. Die Vorrichtung ist ebenfalls brauchbar, wenn H_2S in $CdCl_2$, $KMnO_4$ etc. absorbiert werden soll; in diesen Fällen bleibt das Asbestfilter weg. Die Spritzflasche

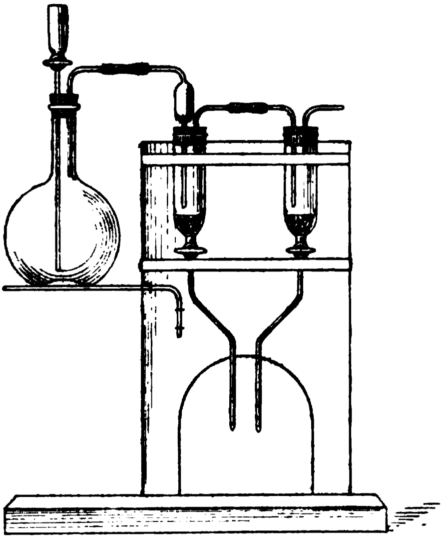


Fig. 55.

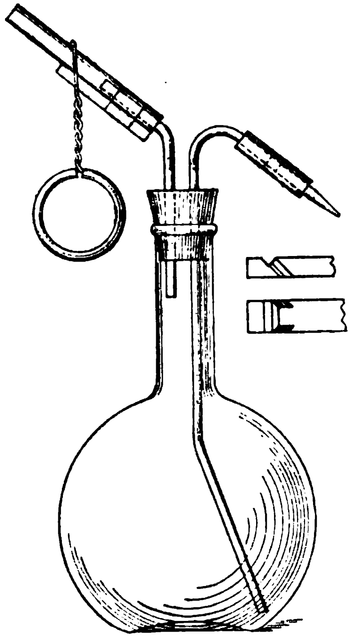


Fig. 56.

Fig. 56 trägt an ihrem Mundstück ein Stück Gummischlauch u. darunter ein Stück Holz befestigt. Ein unten zum Ring, oben zur Schlaufe gedrehter Draht gleitet mit der Schlaufe in zwei seitlichen Rinnen des Holzstückes. Durch Niederziehen des Ringes mit dem Daumen wird der Schlauch zusammengeprefst, so dafs die Prefsluft in der Flasche oder Dämpfe der darin befindlichen Fl. nicht durch das Mundstück entweichen können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 581—85. Juli. [26/5.] Lab. der Longdale Iron Co.) SCHMITZ-DUMONT.

Charles T. Mixer u. **Howard W. Dubois**, *Mitteilungen über die Bestimmung des unlöslichen Phosphors in Eisenerzen.* Unter unl. Phosphor wird derjenige verstanden, welcher bei ein- bis zweistündigem Kochen mit Salzs. von D. 1,10 nicht in Lsg. geht. Die Bestimmung desselben geschah bisher durch Schm. des Rückstandes von der ersten Extraktion mit Na_2CO_3 in Platingefäfsen, Lösen der Schmelze in schwacher Salzs., Verdampfen zur Trocknis, nochmalige Extraktion mit schwacher Salzs. und Weiterbehandeln der Lsg. in üblicher Weise zur Erzielung des Nd. mit

Ammoniummolybdat. Diese Bestimmung ist zeitraubend, auch ist die Ggw. der Na-Salze der Reinheit des Molybdatniederschlages ungünstig. Auch das Behandeln des Rückstandes mit Fluorwasserstoffs. oder Schm. des ursprünglichen Erzes mit Soda hat sich nicht bewährt. Beim Suchen nach einer anderen Base haben die Vf. gefunden, daſs der Zweck am bequemsten erreicht wird, wenn man den Rückstand der ersten Extraktion ohne jeden Zusatz erhitzt. Das Verf. ist das folgende: Etwa 1,5 g des Erzes werden mit 25 ccm Salzs. von D. 1,10 gel., der Überschuſs der S. verdampft, bis die Lsg. Sirupkonsistenz annimmt. Dann wird mit W. verd. u. filtriert. Das Filtrat enthält den l. Phosphor. Filter und Rückstand wird in einem Platingefäſs erhitzt. Nach dem Verbrennen des Papieres wird noch einige Minuten auf Rotglut erhitzt. Nun wird in W. unter Zusatz von einigen Tropfen Salzs. oder Salpeters. gel., die Lsg. 5 Min. zu gelindem Sd. erhitzt und filtriert. Das Filtrat enthält den gesamten unl. Phosphor und wird nach dem Neutralisieren mit Ammoniak direkt mit Molybdat gefällt. Eine Reihe von Beleganalysen ist beigegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 614—20. August. [11/6.].) Posner.

E. M. Arndt, *Apparat zur schnellen und sicheren Bestimmung von Milchfett.* Die Anwendung der Laktobürette gründet sich auf das von Krug u. Hampe (Ztschr. f. angew. Chemie **1894.** 683) beschriebene Verf., das darauf beruht, eine bestimmte Menge Milch durch entwässernde Zusätze ohme Abdampfen zu trocknen und das Milchfett aus dem pulverigen Gemische mit Äther auszuziehen. Selbst bei exaktester Arbeitsweise nach diesem Verf. tritt jedoch durch Öffnen des Schüttelkölbchens und vor allem durch das Aufsaugen der Ätherfettlsg. immer eine Verdunstung des Äthers ein, wodurch eine Konzentration der Fettlsg. und damit eine Ungenauigkeit des Analysenbefundes entsteht.

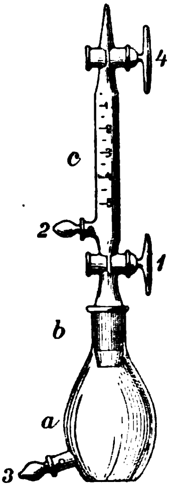


Fig. 57.

Um diesem Übelstande abzuhelfen, bediene man sich bei dem Krug'schen und Hampe'schen Verf. der Arndt'schen Laktobürette in folgender Weise: In einer glatten Porzellanschale werden 5 ccm gut durchgeschüttelter Milch mit 7,5 g scharf getrocknetem, reinem Kaolin gemischt, darauf 5,0 g entwässertes, gesiebtes Natriumsulfat mit Hilfe eines Pistilles beigemengt, bis eine gleichmäſsig pulverige M. entstanden ist. Diese wird mit einem passenden Trichter u. einer Federfahne in den absolut trockenen Kolbenteil *a* des App. (Fig. 57) gebracht, 25 ccm Äther einpipettiert, die in ihrem weiten Teile *b* mit entfetteter Watte und eventuell Filterresten gefüllte Bürette *c* aufgesetzt und nun der Apparat entweder in einen Schüttelapparat gespannt oder 10 Minuten lang bei geschlossenen Hähnen geschüttelt.

Hiernach läſst man absetzen, dreht den App. um, öffnet den oberen Glashahn 1 der Bürette, ebenso werden die Glashähne 2 und 3 auf gleiche Lochung gebracht zwecks Lufteinführung, und nun läſst man die Ätherfettlsg. in die mit dem unteren Glashahn 4, der geschlossen bleibt, versehene Bürette filtrieren. Nach Schlieſsung des Glashahnes 1 läſst man 5 ccm oder mehr der Ätherlsg. in ein vorher tariertes Becher- oder Trockengläschen einlaufen. 5 ccm Ätherfettlsg. hinterlassen nach dem Abdunsten das Fett aus 1 ccm Milch. Zu verwenden ist nur wasserfreier Äther. Arbeitszeit $^1/_2$ Stunde.

Milchproben.	Gewichts-analytisch drei Stunden extrahiert.	KRUG-HAMPE'sches Verf. a. ohne Laktobürette bei 15° 10 Minuten geschüttelt	b. mit Laktobürette bei 15° 10 Minuten geschüttelt
1. Vollmilch	3,62 %	3,81 %	3,68 %
2. Dieselbe	3,64 „	3,76 „	3,68 „
3. Magermilch	0,46 „	0,52 „	0,49 „
4. Dieselbe	0,44 „	0,50 „	0,45 „
5. Gewässerte Milch	2,34 „	2,52 „	2,41 „
6. Dieselbe	2,37 „	2,49 „	2,40 „

Der App. ist zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ u. Co. Berlin C. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 231—32. Stettin) ARENDT.

Georg F. Kuntze, *Apparat zur Kohlensäurebestimmung.* Die Vorzüge des in Fig. 58 abgebildeten App. gegenüber den bekannten Konstruktionen sind nach dem Vf. folgende: 1. Gröfsere Stabilität beim Wägen und geringere Zerbrechlichkeit;

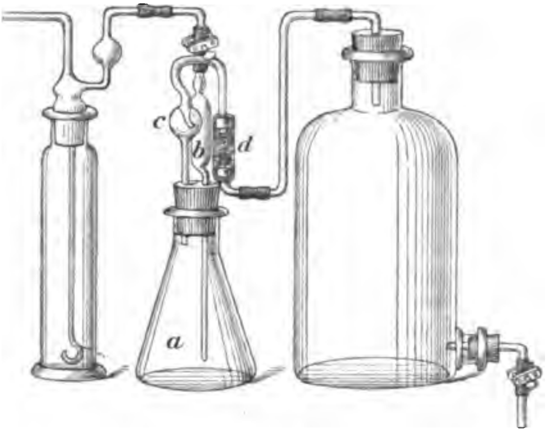


Fig. 58.

2. einfachere Konstruktion und infolge dessen Gefahrlosigkeit beim Erwärmen, auch lassen sich einzelne Teile leicht ersetzen; 3. einfache Handhabung. — Eine gröfsere Anzahl von Analysen, die mit den bisherigen guten App. ausgeführt wurden, ergaben eine Durchschnittsfehlergrenze von 1,3—0,5%; unter Anwendung des hier beschriebenen App. gelang es, bei den gleichen Carbonaten diese Fehlergrenze auf 0,028 herabzudrücken.

Der Aufbau des App. ergiebt sich aus Folgendem: a. ERLENMEYER'scher Kolben *a*: dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz und als Entwicklungsgefäfs. Dieser Kolben ist in Höhe, Breite und Gewicht so gewählt, dafs er sicher auf der Wagschale steht und nicht, wie es bei vielen Kohlensäureapparaten der Fall ist, durch eine leise Bewegung umgestofsen wird. Dieser Kolben zeigt ferner auch ein gefälliges Äufsere. — b. Pipette *b* zur Aufnahme der S.: Dieselbe ist seitlich gebogen, verjüngt und über dem Sammelraum mit einer Kugelkonstruktion versehen, die verhindert, dafs die Lippen des Laboranten bei etwaigem unvorsichtigen Arbeiten getroffen werden. Der Verschlufs der Pipette wird durch Gummischlauch mit leichtem Schraubenquetschhahn erreicht. Die Pipette ragt mit ihrem verjüngten

Teile nicht in die unterbefindliche Fl., es kann somit bei plötzlich eintretender starker Kohlensäureentwicklung, während des Zufließenlassens der Säure, kein Herausschleudern der S. stattfinden. — c. Duplexkondensator nach Art der PÉLIGOT'schen Kugelröhre *c* mit Fortsetzung durch S-förmiges Rohr, welches zur Ableitung der entwickelten Kohlensäure dienen soll. Bei Anwendung dieser verbesserten Konstruktion können nur Spuren der von der Kohlens. mitgeführten Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr *d* gelangen, da in dem Kugelrohre die erste Kondensation stattfindet; eine zweite findet in dem S-förmigen Rohre statt. Die kondensierte Fl. fliefst dann tropfenweise nach *a* zurück. Eine längere Gebrauchsdauer des Chlorcalciumrohres *d* wird hierdurch bedingt. — d. Chlorcalciumrohr, bezw. mit Abänderung auch Schwefelsäurerohr, zum letzten Austrocknen der Kohlensäure. Dieses Rohr ist unten mit einem rechtwinklig gebogenen und verjüngten Ableitungsrohr versehen, welches während der Wägung mit Gummirohr u. Stöpselverschlufs geschlossen wird. Die Verb. von Zuflufs- und Ableitungsrohr mit dem Entwicklungsgefäfs wird durch einen zweifach durchbohrten Gummistöpsel hergestellt, was sich als besonders zweckmäfsig erwiesen hat. — Das Gesamtgewicht des App. beträgt im Mittel 80 g; Höhe ca. 15 cm.

Ausführung der Analyse. 1. Beschickung von *a*: mit 0,5—1,0 g Carbonat und Anschlämmen desselben mit ca. 2 ccm W. Wenig geübte Laboranten mögen hierbei beachten, dafs die angeschlämmten Carbonate nicht durch unnötiges Bewegen des Kolbens an die Wandungen gebracht werden. — 2. Füllen von *b*: mit Salz-, Salpeter- oder Schwefels. in geeigneter Verdünnung. Man füllt die S. in ein Becherglas, saugt mittels eines rechtwinklig gebogenen und verjüngten Glasrohres bei geöffnetem Quetschahn S. auf bis zum Kugelrohr und schliefst das Schraubenventil, Kolben und Glasventil. — 3. Wägung des beschickten Apparates. Es kann die absolute Dichtigkeit der Verschlüsse durch den Aspirator kontrolliert und überhaupt die Kohlensäureentwicklung ganz nach Belieben genau geregelt werden. Der Aspirator dient ferner zum Absaugen der im Apparate zurückgebliebenen Kohlens. — 4. Entwicklung der Kohlens. Das Glasventil wird geöffnet und durch vorsichtiges Drehen des Schraubenquetschhahnes die Zufuhr der S. so geregelt, dafs eine gleichmäfsige Entw. eintritt. — 5. Ableiten der noch im App. lagernden Kohlens. Durch gelindes Erwärmen auf Asbestplatte oder dem sehr empfehlenswerten BABO-Bleche begünstige man das Entweichen der Kohlens., leite unter Anwendung eines Aspirators (siehe die Abbildung) genau $^1/_2$ l getrocknete Luft durch den Apparat, schliefse die Ventile, lasse abkühlen und wäge.

Der vorstehend beschriebene App. ist durch Gebrauchsmusterschutz geschützt u. von der leistungsfähigen Firma WENDT u. PESCHLER, Berlin N., Chausseestrafse 10 u. 11 zu beziehen. (Pharm.-C.-H. **38**. 509—11. Berlin. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.)

ARENDT.

G. Lunge, *Bestimmung der Dicarbonatkohlensäure.* Die vom Vf. beschriebene Methode ist zwar nur auf feste Substanzen anwendbar, vereinigt aber für diese alle wünschenswerten Eigenschaften, nämlich gröfste Leichtigkeit und gröfste Schnelligder Ausführung, mit der gröfsten wohl überhaupt zu erreichenden (alle anderen Methoden erheblich übertreffenden) Genauigkeit. Die neue Methode ist von verblüffender Einfachheit; sie besteht darin, die Substanz zu erhitzen und die ausgetriebene Kohlens. gasvolumetrisch zu bestimmen. Dafs man auf diese, doch auf der Hand liegende Methode nicht früher gekommen ist, mag an verschiedenen Umständen liegen. Erstens daran, dafs man sich daran stiefs, dafs bekanntlich die vollständige Austreibung der Dicarbonatkohlens. aus alkal. Lsgg. unmöglich ist; für Lsgg. mufs es deshalb bei den früheren Methoden bleiben. Zweitens gehört auch bei trockenen Substanzen ein eigener App. dazu, um die neue Methode anwenden zu können. Als Vf. versuchte, dieselbe mit dem von ihm und MARCHLEWSKI beschriebenen Kohlen-

säureapparat (91. I. 998) in der Art auszuführen, dafs er die Substanz in das Entwicklungskölbchen brachte, nach möglichster (fünfmaliger) Evakuierung im Luftbade erhitzte, die entweichende Kohlensäure durch Absorption bestimmte, drei- bis viermal kohlensäurefreie Luft nachsaugte und immer wieder darin die Kohlens. bestimmte, so erhielt er bei dieser, immerhin schon umständlichen Methode Resultate, die zwischen 91 und 101 % des richtigen Gehaltes angaben.

In überraschend vollkommener Weise kommt man zum Ziele mit dem kleinen in Fig. 59 in $^1/_2$ Naturgröfse gezeichneten App., den man sich mit einem der „Kugelnitrometer" oder besser einem der „Gasvolumeter" des Vf's. verbunden denken mufs, den man aber ebenso gut mit anderen zweckentsprechenden Apparaten zum Messen oder Wägen der Kohlens. verbinden könnte — freilich nur mit solchen, bei denen ebenso wenig „schädliche Räume" als im Gasvolumeter" vorhanden sind, was bei Apparaten für Gewichtsbestimmung wohl schwerlich erreicht werden kann.

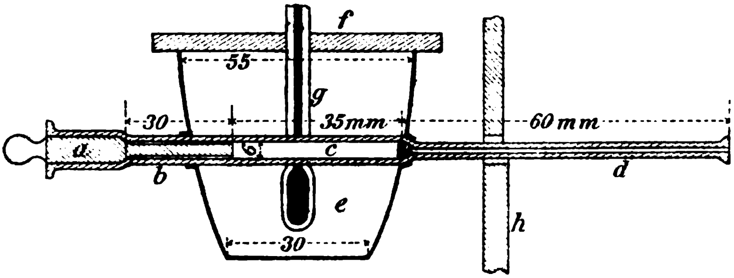


Fig. 59.

Ein Glasrohr von 65 mm Länge u. 6 mm Lichtweite ist an einem Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen *a*, am anderen Ende durch eine 60 mm lange Kapillare *d* abgeschlossen. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort; es bleibt also noch eine freie Länge von 35 mm auf 6 mm Durchmesser, welche nach der Kapillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum fafst ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumdicarcarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Ware etwas über 110 ccm Kohlensäure von 0° und 760 mm abgiebt, also ein Volum, welches sich gut zur Ablesung in dem bekannten „Universalgasvolumeter" eignet, dessen Teilung von 1—30 und von 100 bis 140 ccm geht, während der Raum von 30—100 ccm durch eine Kugel eingenommen ist. Sollte dieser Hohlraum bei einem beliebigen Instrument etwas zu klein oder zu grofs ausgefallen sein, so kann man sich durch Abfeilen des Stopfens *b* im ersten oder durch Einstopfen von etwas mehr Glaswolle im zweiten Falle helfen.

Der Zweck der nicht eingeschliffenen Verlängerung des Stofens *a*, also des Stabes *b*, ist der: dafs man den Hohlraum *c* gut erhitzen kann, ohne ein Springen an der (dafür bekanntlich sehr empfindlichen) Schliffstelle *a* befürchten zu müssen; sowie der, dafs man den (aufserhalb des Luftbades befindlichen) Schliff *a* ohne jeden Anstand mittels Vaseline oder anderen Hahnfettes luftdicht halten kann.

Zur Erhitzung dient das Luftbad *e*, hergestellt aus einem Eisentiegelchen, in dem auf zwei gegenüberliegenden Seiten entsprechende Löcher gebohrt sind, bedeckt mit der Asbestplatte *f*, durch die das Thermometer *g* hindurchgeht. Auf die Kapillare *d* steckt man die Asbestplatte *h*, welche bis unter die Flamme des den Tiegel *e* heizenden Brenners herabreicht und das Gasvolumeter vor einseitiger Erhitzung schützt. Natürlich wartet man trotzdem nach jeder Operation mindestens 10 Min., ehe man einstellt und abliest.

Die Operation ist äuſserst einfach. Man wägt das Röhrchen leer, füllt das Dicarbonat ein, sorgt durch einen Kautschukwischer oder dergleichen dafür, daſs keine Substanz an den Wänden des von dem Stopfen *ab* eingenommenen Raumes hängen bleibt, setzt den mit ein wenig Vaseline und dergl. bestrichenen Stopfen dicht ein, wägt wieder, steckt das Rohr in das Luftbad in der in der Figur gezeigten Art, also so, daſs die Substanz vollständig zur Erhitzung kommt, und verbindet die Kapillare mit der Seitenkapillare des Gasvolumeters. Man evakuiert den kleinen schädlichen Raum zwei- oder dreimal durch Senken des „Niveaurohrs" bis zum Eintritt der Barometerleere im Meſsrohr, Abschluſs gegen die Kapillare und Ausstoſsen der Luft im Meſsrohr unter Hebung des Niveaurohrs. Drei solcher Evakuierungen lassen sich in einer Minute ausführen. Nun stellt man das Niveaurohr wieder tief und erhitzt das Luftbad mit einer mäſsig groſsen Flamme, bis das Thermometer 260 bis 270° erreicht hat, was durchschnittlich 7 Minuten dauert. Die Erhitzung wird noch 3 Minuten fortgesetzt, worauf man den Hahn des Meſsrohres nach der Kapillare zu abschlieſst, etwa 10 Minuten zur Ausgleichung der Temperatur wartet, das Niveaurohr und Reduktionsrohr in bekannter Weise so einstellt, daſs die Reduktion auf 0° und 760 mm im trockenen Zustande geschieht, und das Gasvolum im Meſsrohr ablieſst. Das Reduktionsrohr muſs auf feuchtes Gas eingestellt sein, da ja hier immer ein solches entsteht; die Verdichtung von flüssigem W. ist jedoch stets so minimal, daſs sie auf die Ablesung keinerlei Einfluſs ausübt. Man kann nun schon aus dem abgelesenen Gasvolum die Dicarbonatkohlens. sofort berechnen, da nach dreimaliger Evakuierung des ohnehin sehr kleinen schädlichen Raumes keine meſsbare Luftmenge vorhanden ist. Vf. hat es aber vorgezogen, nach der Ablesung das Gas noch in das Orsatrohr überzutreiben, um sich zu überzeugen, ob es ganz vollständig von der Kalilauge absorbiert werde, was auch jedesmal zutraf. 1 ccm trockenes CO_2-Gas von 0° u. 760 mm Druck wiegt bekanntlich 1,96633 mg, und dies entspricht (O = 16, H = 1,008, C = 12,01, Na = 23,05) 7,5124 mg $NaHCO_3$. Mit dieser Zahl multipliziert man die gefundenen Kubikzentimeter und dividiert durch das angewendete Gewicht der Substanz, um den Prozentgehalt derselben an wirklichem Natriumdicarbonat zu erfahren. Will man daneben auch das als normales Natriumcarbonat vorhandene erfahren, so bestimmt man in einer anderweitigen Probe entweder den alkalimetrischen Gehalt durch Titrieren mit Normals. u. Methylorange oder aber die Gesamtkohlens. durch Zersetzung mit Salzs. nach der von LUNGE u. MARCHLEWSKI beschiebenen Methode.

Man kann auch das normale Carbonat dadurch ermitteln, daſs man die Gesamtkohlens. ermittelt und davon die doppelte Menge der Dicarbonatkohlens. abzieht.

Vf. hebt noch hervor, daſs die von ihm gefundene, quantitativ vollständige Abscheidung der Dicarbonatkohlensäure darauf führt, die für Titerstellung von Normalsäuren bestimmte Soda nicht höher als auf etwa 300°, am besten im Sandbade oder Luftbade, zu erhitzen. Man wird, falls dies lange genug fortgesetzt wird (bei mehreren Grammen höchstens $^1/_2$—1 Stunde), sicher sein, daſs kein Dicarbonat zurückgeblieben und doch noch kein Natriumoxyd entstanden ist, wie es beim direkten Erhitzen bis zum schwachen Glühen immerhin einmal spurenweise eintreten kann.

Schlieſslich bemerkt Vf., daſs er bei obigen Verss. von **Ernst Harbeck** unterstützt worden ist, ferner, daſs die oben beschriebenen Röhrchen mit Leichtigkeit von jedem Glasbläser angefertigt werden können. ERNST STADELMANN, Neumarkt, Zürich, liefert sie zu 2 Franks das Stück, einschlieſslich des eisernen Luftbades; das Röhrchen allein zu 1,50 Franks. (Z. Ang. Ch. **1897**. 522—27.) AREND T.

P Fritzsche, *Bestimmung von Ruſs in Schornsteingasen.* Ein Glasrohr wie in Fig. 60 abgebildet, wird von *a* bis etwa *b* mit 2 g ganz weiſser, lockerer, flockiger

Cellulose (wie solche zur Herstellung von Schiefsbaumwolle verwandt wird) gefüllt. Durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbindet man es mit einem ebenso weiten Glasrohre *c*, dessen Länge so zu bemessen ist, dafs es ein Stück in das Innere des Schornsteins hineinragt, wenn es durch ein Loch in dessen Wand eingeführt wird. Das verjüngte Ende *d* des Röhrchens wird mit einem Schlauche an einen Aspirator angeschlossen, der die Menge der angesaugten Luft zu messen erlaubt. Ist der App. zusammengestellt, so setzt man den Aspirator in Thätigkeit und saugt 10—12 l Abgas durch die Cellulose. Das Volum der Rohrleitung, die ja mit Luft gefüllt war, als der Versuch begann, kann man bei der Berechnung der Ergebnisse von dem der Abgase in Abzug bringen. Nach Beendigung des Versuchs nimmt man die Röhren bei *e* auseinander, hebt mit einer Pincette die oberste schwarze Celluloseschicht aus dem Rohr u. bringt sie in eine weithalsige Stöpselflasche von rund 300 ccm Inhalt. Mit der nur wenig gefärbten übrigen Cellulose wischt man beide Röhren unter Zuhilfenahme eines Wischstockes gut aus, so dafs der gesamte Rufs in die Cellulose kommt, bringt sie ebenfalls in die Stöpselflasche, giefst 200 ccm W. darauf u. schüttelt einige Minuten kräftig durch, so dafs man einen gleichmäfsig grau gefärbten Brei erhält. Um aus der Färbung dieses Breies die darin enthaltene Rufsmenge beurteilen zu können, giefst man ihn in ein 40—50 mm weites Probierrohr mit rundem Boden u. vergleicht die Farbe mit den Färbungen einer Skala, die man sich zuvor angefertigt hat. — Die Skala wird erhalten, indem man in verschiedenen Flaschen je 2 g Cellulose mit 5, 10, 15, 20, 25 und 30 mg Rufs vermischt, 200 ccm W. zugiebt, gut durchschüttelt und die Färbung des erhaltenen Breies mit der Färbung von Papierabschnitten vergleicht, die man durch Tuschen verschieden abgetönt hat. Die runden Papierscheiben werden auf der Rückseite gummiert und müssen völlig trocken sein, wenn man sie mit den Probemischungen vergleicht; man legt sie am besten beim Vergleich auf dasselbe Papier, auf das man sie aufzukleben beabsichtigt. Hat man die richtigen „Normalfärbungen" herausgefunden, so vermerkt man den entsprechenden Rufsgehalt auf den Scheiben und klebt sie der Reihe nach auf eine Papptafel (nicht zu eng neben einander). — Will man mehrere Rufsbestimmungen in kurzen Zwischenräumen machen, so bereitet man sich eine gröfsere Anzahl Röhren vor. (Z. Ver. dtsch. Ing.; Thonind.-Ztg. **21**. 861.) ARENDT.

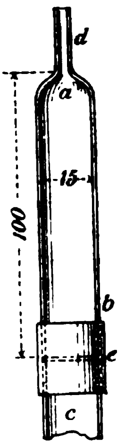


Fig. 60.

Henry Moissan, *Über die Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen.* Vf. bespricht das von BALLAND (S. 220) vorgeschlagene, abgekürzte Verf. zur Analyse des Al. Der bei der Behandlung des Al mit 20%iger HCl entstehende Rückstand ist nicht, wie BALLAND annimmt, ein Gemenge von Si, C und Cu, sondern hat folgende Zus.:

	I.	II.
Si	68,97	51,71
Fe	9,54	23,66
Cu	3,63	5,18
Nicht bestimmte Bestandteile	17,86	19,45.

Für die Analyse von Aluminiumkupferlegierungen schlägt BALLAND Auflösen des Al in 10%iger HCl vor. Bei Wiederholung dieser Verss. fand Vf. aber, dafs

das Cu gleichfalls teilweise in Lsg. geht. — Der bei Behandlung dieser Legierung mit 10%iger HCl unter Zusatz von 30 Tropfen HNO_3 entstehende Rückstand soll nach BALLAND nur aus Si und C bestehen. Bei der Analyse desselben erhielt Vf. folgende Resultate: 71,00% Si, 8,75% Cu, 17,50% Fe, 2,75% nicht bestimmte Bestandteile. — Vf. ist der Meinung, daſs ein zu Heereszwecken bestimmtes Al höchstens 0,5% Verunreinigungen enthalten darf, und daſs die Analyse des Al daher nur sehr sorgfältig und nicht, um Zeit zu sparen, mit unvollkommenen Methoden angestellt werden darf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 276—78. [2/8.*].) HESSE.

L. Lindet, *Über die Bestimmung von Kalk, Thonerde u. Eisen in den Mineralphosphaten.* Zur Bestimmung der Phosphors. wird gewöhnlich die Fällung derselben als phosphorsaure Ammoniakmagnesia in Ggw. eines groſsen Überschusses von Ammoniumcitrat zur Lsg. des Kalkes, der Thonerde, der Eisenoxyde, der Magnesia angewandt. Die Citronens. muſs alsdann, um die Oxyde abzuscheiden, zerstört werden. Vf. empfiehlt hierzu die von VILLIERS (S. 177) angegebene Rk., die organischen Substanzen mit HNO_3 in Ggw. eines Mn-Salzes zu zerstören. Die Anwendung dieser Rk. giebt im vorliegenden Falle ein ausgezeichnetes Resultat. Zur Ausführung des Verf. werden die ammoniakal. Lsgg. mit HNO_3 gesättigt, mit 0,5 g Mangansulfat oder -nitrat und pro 20 g Citronens. mit 50 ccm HNO_3 versetzt. Die Mischung wird erhitzt und von neuem mit HNO_3 versetzt, wenn die Einw. langsamer wird. Werden bei Zusatz einer neuen Menge HNO_3 keine Dämpfe mehr entwickelt, so ist die Citronens. zerstört, und können Thonerde und Eisen in gewöhnlicher Weise bestimmt werden. Vanadyldichlorid, $VaOCl_2$, kann mit Vorteil an Stelle der Mn-Salze angewandt werden. Die Einw. desselben ist energischer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 246—47. [26/7.*].) HESSE.

N. Blattner u. J. Brasseur, *Über Eisenoxyd und Thonerdebestimmung in den Phosphaten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 760—61. 5/8. — C. **97**. II. 71.) HESSE.

Hamilton P. Cady und **Alfred P. Rüdiger,** *Eine modifizierte Permanganatmethode zur Bestimmung von Eisen.* Um Fe in HCl titrieren zu können, beseitigen Vff. den störenden Einfluſs des entstehenden $FeCl_3$ durch Zusatz von $HgSO_4$, darauf beruhend, daſs die Ionen von $FeCl_3$ und $HgSO_4$ beim Zusammentreffen in W. zu dem äuſserst wenig durch W. ionisierbaren $HgCl_2$ sich umsetzen. Zur Verwendung kommen folgende Lsgg.: 1. 5% $SnCl_2$-Lsg. braucht nicht frisch bereitet zu sein, darf jedoch, mit 20 Vol. W. gekocht, keinen Nd. geben. — 2. HCl, D. 1,10. — 3. $HgSO_4$-Lsg. 200 g des Sulfates, mit 80 ccm konz. H_2SO_4 zur Paste verrieben, in 800 ccm W. eingetragen (entsteht ein gelber Nd., so wird mehr H_2SO_4 zugegeben), 100 g H_3PO_4, in etwas W. gel., zugesetzt und auf 1 l verd. Das benutzte $HgSO_4$ muſs frei von Oxydulsalz sein. 1. Verf. Die Substanz wird in W. mit entsprechender Menge obiger HCl gel., auf 100 ccm verd. und in Siedehitze mit der $SnCl_2$-Lsg. versetzt, bis die Lsg. keine Rhodanrk. auf $FeCl_3$ giebt. Der Überschuſs an $SnCl_2$ wird durch $KMnO_4$ zurücktitriert, bis die Rhodanrk. schwach, aber deutlich auftritt, u. nun wird durch 1—2 Tropfen $SnCl_2$ das Fe_2O_3 wieder reduziert. Die ganze Operation ist bei Siedehitze auszuführen. Die abgekühlte Lsg. wird mit 50 ccm verd. H_2SO_4 und 35 ccm der Hg-Lsg. auf je 10 ccm angewandter HCl versetzt, auf 400 ccm verd. und mit $KMnO_4$ titriert. Entsteht infolge vorhandenen $SnCl_2$ mehr als ein geringer Nd., so ist die Bestimmung unzuverlässig. 2. Verf. Die Substanz wird im kleinen Erlenmeyer durch 15 ccm obiger HCl gel., mit 2 ccm Hg-Lsg. zum Sieden erhitzt, durch $SnCl_2$ vorsichtig reduziert, bis die Lsg. farblos geworden, u. eine beim Kochen nicht verschwindende Trübung entsteht. Der Kolbeninhalt, in einem Becherglas auf etwa 300 ccm verd., mit 50 ccm verd. H_2SO_4 u. 45 ccm Hg-Lsg. versetzt, wird mit $KMnO_4$ titriert. Verf. 1. ist überall anwendbar, Verf. 2., sobald kein unl. Rückstand vorhanden ist, welcher das Ende der Reduktion durch Verdeckung der entstehenden

Trübung verdeckt. Bei Eisenerzen ist Verf. 2. meistens vorzuziehen. Entweicht während des Lösens viel HCl, so mufs diese vor der Reduktion ersetzt werden, anderenfalls l. sich der entstehende Nd. schwierig. Zusatz von etwas $SnCl_2$-Lsg. beschleunigt die Zers. der Erze. In HCl unl. Erze werden mit $KHSO_4$ geschmolzen. Die angegebenen, von verschiedenen Analytikern erhaltenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung, z. B. für Magnetit 71,87; 71,64; 71,64; 71,87% Fe. Das gegebene Verhältnis zwischen HCl und $HgSO_4$ mufs sorgfältig eingehalten werden, da Mangel an Hg-Salz Rk. zwischen HCl und $KMnO_4$, Überschufs an Hg-Salz B. von $HgSO_4$ und Rk. dieses mit $KMnO_4$ zur Folge hat. Die ganze Operation läfst sich bei l. Salzen in 3 Min. ausführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 575—81. Juli. [30/4.].) Schmitz-Dumont.

W. A. Kistjakowsky, *Methode zur Titration des Ferrocyankaliums.* Als eine solche empfiehlt Vf. die Anwendung von $AgNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ als Indikator. Da die Rk. zwischen $AgNO_3$ und K_4FeCy_6 ziemlich langsam verläuft, ist es geboten, als Schlufsmoment denjenigen anzunehmen, wo die Färbung 0,5 Min. bestehen bleibt, und, um ein Ermüden des Auges zu vermeiden, den Indikator bei der zweiten Titration erst gegen das Ende zuzufügen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 362. Sitzungsbericht. [24/5.*] Petersburg.) Pinkus.

Giulio Morpurgo, *Die Methoden zum Nachweis des Jodoforms in den chirurgischen Medikamenten.* Vf. kritisiert die vorhandenen Methoden und kommt zu dem Schlusse, dafs die etwas modifizierte Methode von Boldingh die beste ist, eine Ansicht, welche auch von Frerichs (Apoth.-Ztg. **96**. 667; C. **96**. II. 815) vertreten worden ist. Im ganzen wird wie folgt verfahren: 10 g des zu untersuchenden Stoffes werden in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit 100 ccm 90%igem A. eine Stunde lang an warmem Orte behandelt. Nach dem Erkalten filtriert man 50 ccm der Lsg. ab, fügt 10 ccm einer 50%igen alkoh. KOH hinzu, hält das Ganze $^1/_2$ Stde. bei 80°, setzt dann dest. W. hinzu, verjagt den A., fügt verd. HNO_3 u. dann $CaCO_3$ hinzu und titriert zuerst mit $^1/_{10}$, zuletzt mit $^1/_{100}$ norm. Silbernitratlsg. Man kann den zu analysierenden Stoff auch direkt mit alkoh. KOH behandeln. — Ein anderes Verf. des Vf.'s besteht darin, dafs der zu untersuchende Stoff mit etwas W. in einem Becherglase im Wasserbade erwärmt wird, während das Becherglas mit Papier und dieses mit einer Eis enthaltenden Schale bedeckt ist. So sublimiert das Jodoform auf das Papier und kann mit demselben gewogen werden, während der zu untersuchende Stoff weifs werden mufs, falls er nicht gefärbt ist. (L'Orosi **20**. 181—85. Ref. nach Giorn. di Farm. d. Trieste.) Fromm.

E. Tassilly, *Über die Bestimmung des Caffeïns im Kaffee.* Vf. beschreibt und kritisiert die Methoden, welche von den verschiedenen Autoren zur Bestimmung des Caffeïns vorgeschlagen worden sind. Dieselben lassen sich in drei Gruppen zerlegen: 1. Trockener oder feuchter Kaffee wird in einem Digestor mit w. Chlf. allein oder in Ggw. einer Base extrahiert. — 2. Der Kaffee wird mit w. W. extrahiert, die wss. Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt oder mit Magnesia eingedampft und mit w. Chlf. behandelt. — 3. Der Kaffee wird allein oder mit einem Alkali (Kalk, Magnesia) zusammen mittels einer organischen Salzlsg. (Na-Benzoat oder -Salicylat) erschöpft u. die Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus den Unterss. des Vf.'s folgt, dafs die Methoden der ersten Gruppe mit Ausnahme der von Grandval und Lajoux (Behandlung mit Ätherammoniak, Erschöpfen der Paste mit Chlf. etc.) nur ungewisse Resultate ergeben. Mittels Na-Benzoat oder -Salicylat wird ein reines Prod. gewonnen, aber die Methoden erfordern viel Zeit. Das Verf. von Dvorkovitch (Behandlung von Thee mit 1%iger Barytlsg. und 5%iger NaCl-Lsg.) und das von Domergue und Niclas (Aufnahme des unreinen Caffeïns in W.) geben in allen Fällen gute Resultate, wo

Mangel an Zeit die Anwendung der Verff. von GORGES (1%ige Na-Salicylatlsg.) oder HERLANT (5%ige Na-Benzoatlsg.) nicht gestattet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 761—66. 5/8.) HESSE.

E. Tassilly, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee.* 10 g fein pulverisierter Kaffee werden mit 200 ccm sd. W. 10 Min. behandelt, Lsg. dekantiert u. die Operation zweimal wiederholt. Dann werden 200 ccm W. zugefügt und die Mischung erhitzt, bis die Fl. beginnt, sich zu färben. Man wiederholt diese Operation noch einmal und vereinigt die gesamten Lsgg. (1 l). Die Fl. wird in zwei gleiche Teile geteilt, dann zur Trockne verdampft, mit 1—2 ccm 10%iger H_2SO_4 versetzt und gerührt. Dann wird das Ganze mit sd. W. so oft behandelt u. filtriert, bis eine Prüfung mit Tannin oder Ammoniumvanadat die Abwesenheit von Caffeïn in dem letzten Auszug beweist. Aus der schwach schwefelsauren Lsg. kann das Caffeïn nach zwei Verff. gewonnen werden: 1. Der Verdampfungsrückstand der Lsg. wird mit 20 g Quarzsand und 2 g Magnesia versetzt, das Gemenge im Digestor mit w. Chlf. extrahiert. — 2. Die schwefelsaure Lsg. wird mit NH_3 versetzt u. mehrfach mit Chlf. extrahiert. Nach letzterem, etwas längerem Verf. wird ein sehr reines Prod. erzielt. — Vf. stellt in einer Tabelle eine Reihe der erhaltenen Resultate zusammen und berichtet dann über einige Verss., durch welche er die Abwesenheit des Caffeïns im extrahierten Kaffee, sowie die Genauigkeit der Methode ermittelte. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **17.** 766—68. 5/8.) HESSE.

E. H. Bartley, *Schnelle Bestimmung der Harnsäure im Urin.* Die bekannten Methoden der Harnsäurebestimmung sind ungenau, zeitraubend und so kompliziert, daſs sie vom Arzt kaum ausgeführt werden können. Nach einer kurzen kritischen Übersicht über die üblichen Methoden empfiehlt Vf. folgendes von ihm ausgearbeitetes Verf. Die Harns. wird mit Silbernitrat gefällt, und zwar in heiſser Lsg., da sonst die Xanthinbasen mitgefällt werden. Man verfährt wie folgt: Zu 50 oder 100 ccm klaren Urins werden 5 ccm Magnesiamischung u. etwa 10 ccm Ammoniak (D. 0,960), jedenfalls aber ein deutlicher Überschuſs des letzteren gegeben. Man erhitzt auf dem Wasserbad und titriert dann mit $^1/_{50}$ normaler Silbernitratlsg. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen mit einer Pipette, an deren Ende ein wenig Baumwolle zur gleichzeitigen Filtration befestigt ist. Nach Entfernung der Baumwolle bringt man den Tropfen auf weiſser Unterlage in Berührung mit einem Tropfen schwacher Natrium- (K- oder NH_4-)sulfhydratlösung. Wie Sonderverss. ergaben, erhält man deutliche Rk., wenn der Überschuſs an Silberlsg. 1% der Urinmenge beträgt; dieser Betrag muſs von der Menge der verbrauchten Silberlsg. abgezogen werden. Jeder Kubikzentimeter Silberlsg. entspricht 0,003 36 g Harns. Die Endreaktion besteht im Auftreten einer dunklen Wolke an der Berührungsstelle der beiden Tropfen.

Läſst man nach beendeter Titration erkalten, so sind dann event. noch einige Kubikzentimeter Silberlsg. nötig, um die Endreaktion wieder hervorzubringen. Diese Menge entspricht den vorhandenen Xanthinbasen, und ist auch diese Titration noch genau genug, um eine klinisch brauchbare Bestimmungsmethode abzugeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 649—56. August. [31/5.].) POSNER.

K. Komers und **A. Stift**, *Über die Bestimmung der Pentosane nach der Phloroglucinmethode und Studien über die Rolle dieser Körper in der Rohzuckerfabrikation nebst Mitteilung über die Bestimmung der Stickstoffkörper und deren Verhalten im Zuckerfabriksbetrieb.* Nachdem STIFT bereits früher (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **23.** 925; C. **95.** I. 448) die von MANN und TOLLENS ausgearbeitete Phenylhydrazinmethode zur Bestimmung der Pentosen und Pentosane auch in bezug auf Melasse u. Zuckerrüben prüfte, unternahmen Vff. es neuerdings, die von COUNCLER zuerst vorgeschlagene (Chem.-Ztg. **18.** 966; C. **94.** II. 221) und von TOLLENS und KRÜGER eingehend geprüfte (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **96.** 21; C. **96.** I. 576) Phloro-

glucinmethode ihrerseits zu untersuchen, und zwar in Anwendung auf die aus verschiedenen Fabriken durch die ganze Campagne hindurch bezogenen Rübenschnitten, Dicksäfte, Füllmassen und Grünsirupe. Vff. kamen bei diesen Unterss. zu einem sehr günstigen Urteil über die Phloroglucinmethode, welches sie dahin zusammenfassen, dafs dieselbe nicht nur in einfacher und schneller Weise durchzuführen ist, sondern auch in bezug auf die Übereinstimmung der Resultate geeignet erscheint, zu einer konventionellen Methode zu werden, und daher die allgemeine Einführung in die analytische Praxis verdient. Durch die Unters. der oben angeführten Materialien suchten Vff. gleichzeitig einen Einblick zu erhalten in die Rolle, welche die Pentosane während der Reinigung des Rübensaftes und während der Verdampfung spielen. Sie fanden, dafs die Pentosane während der Reinigung des Saftes zum gröfsten Teil aus demselben verschwinden. Ob sie aber hierbei zers. oder aber wenigstens zum Teil in einer Verb. mit dem Kalk im Saturationsschlamm niedergeschlagen werden, ist noch eine offene Frage. Gleichzeitig studierten Vff. die Rolle der Stickstoffkörper während der Fabrikation und fanden im allgemeinen, dafs die Verminderung des Gesamtstickstoffs bei der Saftreinigung geringer war, als zu erwarten stand; dagegen wurde der Eiweifsstickstoff durchweg bis auf ganz geringe Mengen entfernt.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in den stark zuckerhaltigen Materialien bietet bekanntlich vorzugsweise wegen der Bildung der voluminösen stickstoffhaltigen Zuckerkohle besondere Schwierigkeiten. Zur Umgehung der letzteren schlagen Vff. folgendes Verfahren vor: Nach der direkten Einwage von 10—15 g Substanz in das Kölbchen werden 40 ccm konz. Schwefels. und 0,6—0,7 g metallisches Hg dazu gegeben, u. das mit einer Glaskugel bedeckte Kölbchen über Nacht auf einen Wassertrockenschrank gesetzt. Beginnt der Kolbeninhalt warm zu werden und sich zu schwärzen, so wird er, bevor er fest zu werden beginnt, einige Male vorsichtig durchgeschüttelt, damit die am Boden anhaftenden Teile mit der Schwefels. in Berührung kommen können. Am anderen Morgen ist meist alles erstarrt, und nur am Boden befindet sich etwas Fl. Darauf setzt man wieder 20 ccm konz. Schwefels. zu und bringt dieselben durch Umschwenken des Kölbchens in innige Berührung mit dem Kohlenklumpen. Man beginnt nun mit dem Erhitzen auf einem kleinen Sandbade, bis sich unter Entw. von SO_2 alles gel. hat, setzt dann wieder, nachdem selbstverständlich vorher abgekühlt ist, 15—20 ccm Schwefels. zu und beendigt nun die Aufschliefsung auf der Asbestplatte. Die so erhaltenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **26**. 627—56. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzucker-Ind. Sep. v. Vff.) HAEFCKE.

A. Carpené, *Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischen Harnen.* Die neue Methode beruht auf der Abscheidung des Zuckers in Form von Bariumglykosat. Die zur Verwendung kommende Harnmenge soll höchstens 0,2 g Glykose enthalten. Ist der Harn alkalisch, so wird er zur Verjagung von NH_3 gekocht. Wenn nötig wird mit KOH neutralisiert und dann mit neutralem Bleiacetat in geringem Überschufs versetzt. Der so entstehende Nd. wird abfiltriert und auf dem Filter mit möglichst wenig W. gewaschen. Das Filtrat wird mit 5—6 g Glycerin versetzt und das Gesamtvolum desselben gemessen; nun versetzt man mit so viel 95%igem A., dafs die Fl. am Ende der Operation 85% A. enthält, filtriert einen etwa entstehenden Nd. ab und versetzt das Filtrat mit Ätzbaryt. Aus solchen alkoh. Lsgg. fällt in Ggw. von Glycerin gar kein Ätzbaryt, wohl aber alle Glykose als Bariumglykosat. Zur quantitativen Bestimmung wird die Barytverb. auf einem Filter gesammelt, in $BaSO_4$ übergeführt u. gewogen. Die Analysen des Vf.'s ergeben, dafs dem *Bariumglykosat* die Formel $C_6H_{10}O_6Ba$ und nicht die von MAYER gegebene Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$ zukommt. (L'Orosi **20**. 157—60. [April.] Conegliano.) FROMM.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung der Zuckerarten und über polarimetrische Untersuchungen süfser Weine.* Vf. prüft die früher von ihm angegebene Methode, nach welcher Süfsweine gleichzeitig zur Polarisation und zur Titration nach FEHLING-SOXHLET vorbereitet werden, in allen ihren einzelnen Teilen sorgfältig durch und kommt in einer umfangreichen Arbeit im wesentlichen zu den folgenden Schlüssen: 1. Der Einflufs des Gehaltes der Süfsweine an reduzierendem Zucker auf das spezifische Drehungsvermögen des letzteren kann vernachlässigt werden. — 2. Die Elimination des A. vor der optischen Prüfung ist beizubehalten. — 3. Genaue Neutralisierung verhindert eine partielle Inversion etwa vorhandener Saccharose während des Eindampfens, ist selbst niemals Ursache eines Irrtums und erleichtert die spätere Entfärbung durch basisches Bleiacetat. — 4. Die Behandlung mit basischem Bleiacetat in der vom Vf. vorgeschriebenen Weise giebt keinen Anlafs zu Irrtümern; insbesondere beeinflussen die geringen Mengen Blei, welche in Lsg. bleiben, die Resultate der optischen und chemischen Prüfung nicht merklich. In einer Nachschrift beschäftigt sich Vf. mit der Beeinflussung des optischen Verhaltens durch Na_2SO_4, Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 und findet, dafs nur das letztgenannte Salz ohne jeden Einflufs ist. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 325—57.) FROMM.

Giuseppe Gelm, *Über einige Ursachen zu Irrtümern bei der Bestimmung des trockenen Extraktes der Weine nach der offiziellen italienischen Methode.* Vf. prüft den Einflufs verschiedener Umstände auf die Werte, welche man bei der Bestimmung des Extraktgehaltes der Weine erhält, so den Einflufs der Extraktmenge selbst, den Einflufs vorhergehenden Schüttelns der Weine, den Einflufs der Temperatur beim Abmessen des Weines, den Einflufs der Verdünnung der Proben, den Einflufs der zum Eindampfen verwendeten Gefäfse (Porzellan oder Platin), den Einflufs des Verlustes einzelner Tropfen beim Abmessen, den Einflufs der Dauer des Verweilens im Trockenschrank u. der Dauer der Wägung. Da sich ergiebt, dafs die meisten dieser Umstände die erhaltenen Werte beeinflussen, so schlägt Vf. vor, bei solchen Bestimmungen durchaus gleichartig zu verfahren und eine genau in derselben Art wie die andere auszuführen, da das Resultat oft mehr von der Art der Ausführung der Bestimmung, als von der wirklich vorhandenen Extraktmenge abhängt. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 391—400.) FROMM.

C. Kippenberger, *Neue Beiträge zur Bestimmung von Alkaloiden in pharmazeutisch wichtigen Präparaten.* In vorliegender Arbeit werden die wichtigsten Resultate der früheren Unterss. Vf.'s teils rekapituliert (Z. anal. Ch. **34**. 294; C. **95**. II. 506), teils mit Rücksicht auf die Angriffe von BECKURTS gegen Vf.'s Verf. ergänzt. Zunächst wird gezeigt, dafs sogen. Extraktivstoffe aus Extr. Gent. weder in saurer, noch in alkal. Lsg. mit J-KJ Ndd. liefern, während durch rein wss. Extraktion ein albuminartiges Prod. in Lsg. geht, das zwar nicht in alkal., wohl aber in saurer Lsg. durch Vf.'s Reagens abgeschieden wird. Wichtig ist aber, dafs Aceton die Albuminstoffe nicht l., wenn es wasserfrei ist. Pepton ist in Aceton nur swl., aber nicht unl. Der durch J bewirkte Albuminnd. erleidet in Kontakt mit Aceton eine Spaltung in J und Albumin, wobei letzteres ungel. bleibt. Allein diese Zers. geht so langsam vor sich, dafs für gewöhnlich eine grofse Menge des Jodalbumins ungel. bleibt. — Schüttelt man die alkalisierte Lsg. nach der J-KJ-Behandlung mit Chlf. aus, so verbleibt Pepton in der wss. Fl., und das Chlf. enthält nur die Alkaloide. Will man aber dieses schon vor der Ausschüttelungsarbeit trennen, so geschieht dies entweder durch Behandlung mit absol. A. in konz. Lsg. oder durch nochmalige Ausfällung der Alkaloide aus wss. Lsg. mittels J-Lsg. in schwach saurer Lsg. — Vf. schlägt nun folgendes Verf. zur allgemeinen Wertbestimmung narkotischer Extrakte vor: Das zu untersuchende Extrakt wird in w., säurehaltigem W. gel., wenn nötig filtriert und nun mit einer an KJ möglichst reichen Lsg. von J in wss. KJ-Lsg. ge-

fällt. Nach Absetzen des Nd. bringt man denselben auf ein Filter und wäscht ihn wiederholt mit k. W. aus. Als Filter dient am besten ein GOOCH-Tiegel. Der Nd. wird auf dem Filter mit gereinigtem Aceton behandelt und die ablaufende Acetonflüssigkeit zunächst wieder aufs Filter zurückgegossen. Die Acetonlsg. wird nacheinander mit KOH-Lsg. und S. übersättigt, mit W. verd. und nun mit PAe. (Kp. 30 bis 50°) mehrmals ausgeschüttelt und der PAe. eventuell durch Schütteln mit wenig saurem W. ausgewaschen. Alsdann wird die wss. Fl. zur Entfernung der letzten Spuren von Aceton und PAe. erwärmt, die erkaltete Fl. mit wenigen Tropfen $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. versetzt und dann mit Na_2CO_3-Lsg. oder NH_3 übersättigt u. mit Chlf., Ä. etc. ausgeschüttelt. — Am Schlusse beginnt Vf. mit der Präzisierung der Anwendungsweise seines Verf. bei den einzelnen Präparaten u. schickt einige allgemeine Kautelen voraus, die für Anfänger bestimmt sind. (Forts. folgt.) (Apoth.-Ztg. **12**. 459—60. 467—69. Juli. Kairo. Med.-pharm. Hochsch.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Beiträge zur rationellen Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.* A. Kalte und fraktionierte Verseifung. Vf. hat seine vor kurzem veröffentlichten Verss. (Chem. Rev. **1897**. 1 u. 19; C. **97**. I. 309. 447) auf eine grofse Zahl von Harzen etc. ausgedehnt, so auf: Terebinthina, Tacamahaca, Sanguis Draconis, Euphorbium, Lactucarium, Padellium, Gutti, Myrrha, Asa foetida u. Olibanum. Es zeigte sich, dafs jedes Harz individuell behandelt werden mufs, u. dafs sogar bei der k. Verseifung nach HENRIQUES je nach der Dauer der Einw. der wss. Lsg. verschiedene Zahlen erhalten werden. Die nach 24 Stunden erhaltenen Werte, Milligramme pro Gramme Harz, bezeichnet Vf. als „Harzzahlen", die nach 48 Stdn. langer Einw. erlangten Werte als „Verseifungszahlen" der Harze. Einzelne Harze sind kalt überhaupt nicht zu verseifen. Die kalte Verseifung hat folgende Vorteile: 1. kann das Harz in natura unverändert verwendet werden; 2. zeigt sich eine scharfe Endrk.; 3. wird der Nachweis von Verfälschungen meist ermöglicht; 4. dafs das Verf. bequem ausführbar ist, und 5. dafs sie perfekte Verseifungszahlen ohne Zersetzungsprodd. liefert. — B. Säurezahlen der Balsame, Harze und Gummiharze. Da die Titration der Resinolss. nicht glatt verläuft in vielen Fällen, Ester aber in der Mehrzahl der Fälle nicht zugegen sind, so eignet sich die HENRIQUES'sche Vorschrift für die k. Verseifung zur Bestimmung der Säurezahl, wenn je nach der Natur der Harze Modifikationen Platz finden. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. **1897**. 205—8. Aug. Helfenberg.) HEFELMANN.

Rob. Henriques, *Über die Untersuchung von Bienenwachs.* S. WEINWURM's Verf. (Chem.-Ztg. **1897**. 519; C. **97**. II. 392) zur Prüfung von Bienenwachs auf Zusätze von Ceresin und Paraffin hat Vf. durch kleine Modifikationen so vereinfacht, dafs dasselbe in 5—10 Min. Aufschlufs über Ceresin- oder Paraffinzusatz giebt. — Ausführung: Ein erbsengrofses Stück Wachs, besser noch 3—4 Tropfen der geschmolzenen und abgesetzten Probe werden in einem nicht zu engen Reagensglas nach LEFFMANN-BEAM (Analyst **1891**. 153; **1892**. 65) mit 5 ccm alkal. Glycerinlsg. (25 ccm NaOH-Lsg. von 40° Bé. + 125 ccm Glycerin) übergossen und 3—4 Min. kräftig gekocht. Das Wachs l. sich anfangs klar auf, allmählich aber trübt sich die Lauge, während Wasserdampf unter lebhaftem Schäumen entweicht. Dann tritt plötzlich ein Punkt ein, wo die jetzt entstandene Ölschicht sich sammelt, und die untenstehende Fl. ganz klar erscheint. Die Blasen der sd. M. sind jetzt kleiner geworden, sie steigen scheinbar vom Boden auf, u. das Glycerin fängt an, zu destillieren. Bei diesem Punkt unterbricht man das Erhitzen, giefst die Fl. in ein zweites Probierglas über und verd. hier vorsichtig mit dem gleichen Vol. h. W., kocht zur besseren Mischung nochmals auf und läfst dann erkalten. Die Fl. gesteht dabei zu einer Gallerte, die bei reinem Wachs entweder völlig klar und durchsichtig ist oder doch so wenig getrübt erscheint, dafs man gröfsere Druckschrift deutlich durch das Glas

hindurch zu lesen vermag, genau wie bei WEINWURM's Verf. Bei Ggw. von mindestens 5% fremder KW-stoffe dagegen ist die Gallerte völlig undurchsichtig. Bei Ggw. von nur 3% Ceresin oder Paraffin giebt die Probe dagegen keine volle Sicherheit. Man setzt dann nach WEINWURM weitere 3% Ceresin zu. Tritt hierbei starke Trübung ein, so waren ursprünglich mindestens 3% zugegen, ist die Trübung dagegen wieder eine schwache, so war die Probe frei davon. Bei anomaler Säure- und Verseifungszahl bestätigt diese Rk. die etwaige Vermutung von fremden KW-stoffen, bei normaler Verhältniszahl deckt sie in fast allen Fällen die Ggw. von Wachskompositionen auf. (Z. f. öffentl. Ch. 3. 274—76. 8/8. [17/7.] Berlin. Lab. f. Handel u. Ind. Vf.'s.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

J. T. Crawley, *Freiwillige Verbrennung von Melasse.* Eine bei F. 160—165° zum Fadenziehen eingedickte, in einer Cisterne aufbewahrte Melasse begann plötzlich unter starkem Aufschäumen sich zu erhitzen und völlig zu verkohlen. Während dieses Vorganges entwichen Essigs. u. etwas Ameisens. haltige Dämpfe. Die Analyse der verbleibenden kohligen M. zeigte, daſs 8% des ursprünglich in der Melasse vorhandenen Zuckers, sowie ein groſser Teil der Gummi- u. Schleimsubstanzen zerstört waren unter Bildung von Spuren Ameisens., viel Essigs., Furfurol und viel Karamel. Während der B. von Karamel muſs die M. sich auf wenigstens 200° C. erhitzt haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 538—42. Juli. [5/4.].) SCHMITZ-DUMONT.

Gg. Barth, *Hopfenuntersuchungen.* Bei Prüfung des üblichen Verf. der Wasserbestimmung des Hopfens ergab sich, daſs beim Trocknen über P_2O_5 und H_2SO_4 im Vakuum nicht alles W. entfernt werden kann; bei 100—105° verflüchtigt sich allerdings auch Hopfenöl. Der dadurch entstehende Gewichtsverlust ist aber gering, während das Trocknen im Vakuum den Wassergehalt von 2,34—3,52, Mittel 2,88% zu niedrig giebt. Man soll 2—3 g Hopfen in Trockengläschen von 7 cm Höhe und 3,1 cm Durchmesser 11 Stdn. bei 100—105° halten; im Leuchtgasstrome getrocknet, bedarf es für 5 g Hopfen unter gleicher Bedingung nur 4 Stdn. Das Verf. der Gerbstoffbestimmung mit Hautpulver (nach HAYDUCK) ist nicht so zuverlässig, wie die von HERON angegebene Ausfällung mit Gelatinelsg. Die in der Zusammenstellung aufgeführten Zahlen sind durch letztere Methode gewonnen worden. Es enthielten Hopfen von:

	Spalt (Stadt) Prozente	Spalterland (Siegelh.) Prozente	Saazerkreis Prozente	Auschaer-Rothopfen Prozente
W.	9,28	10,43	7,69	9,55
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz	5,40	4,41	4,31	3,87
Gerbstoff in Trockensubstanz	5,95	4,93	4,67	4,27

	Württemberg. Prozente	Kent. Prozente	Hallertaner I. Prozente	Hallertaner II. Prozente
W.	10,09	8,04	9,61	9,47
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz	3,51	3,22	3,07	3,00
Gerbstoff in Trockensubstanz	3,90	3,50	3,39	3,31

	Gebirgs-hopfen. Prozente	Califor-nien. Prozente	Baden. Prozente	Altmark. Prozente	Elsafs. Prozente
W.	9,44	8,12	9,21	9,26	9,38
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz .	2,99	2,80	2,49	2,39	2,26
Gerbstoff in Trockensubstanz . . .	3,30	3,04	2,74	2,63	2,49

(Z. ges. Brauw. [N. F.] **20**. 153; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 97.)
PROSKAUER.

A. Lang, *Japanische Biere* Das „Asahi-Beer" ist ein pasteurisiertes Prod. der Osaka-Beer Brewing Comp. u. enthält im entkohlensäuerten Zustande in Prozenten:

A.	Extrakt	Maltose	Gesamts. als Milchs.	Proteïn	Asche	P_2O_5	Glycerin
4,6	5,64	1,73	0,13	0,45	0,21	0,072	0,145.

Die Stammwürze berechnet sich zu 14,41% B., der wirkliche Vergärungsgrad zu 60,93%. (Z. ges. Brauw. [N. F.] **20**. 27. Wiss. Stat. f. Brau. München; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 100.) PROSKAUER.

A. Lang, *Mexikanisches Bier.* Bier aus einer mit sehr guten Einrichtungen versehenen Brauerei in Mexiko (Oaxaca-Brauerei) aus bayerischem Malz dort hergestellt und in Flaschen pasteurisiert, hatte folgende Zus. in Prozenten:

A.	Extrakt	Maltose	Gesamts. als Milchs.	Proteïn	Asche	P_2O_5	Glycerin	CO_2
4,01	5,25	1,114	0,124	0,5	0,203	0,089	0,151	0,235.

Die Stammwürze berechnet sich zu 12,98% BALLING und der wirkliche Vergärungsgrad zu 59,55%. (Z. ges. Brauw. [N. F.] **20**. 179; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 100.) PROSKAUER.

J. Laborde, *Über die Absorption von Sauerstoff beim Brechen des Weines.* Bei Fortsetzung seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1074; C. **97**. I. 447) hat Vf. insbesondere die Einw. der Oxydase, sowie die Wirkungen des Pasteurisierens und der SO_2 auf brechbare Weine studiert. Läßt man ein bekanntes Vol. Luft mehrmals durch 500 ccm Wein streichen, so vermindert sich dasselbe innerhalb einer gewissen Zeit (4—8 Tage), dann hört die Absorption plötzlich auf. Bei mehreren Verss. wurden folgende Resultate bei der Bestimmung des absorbierten O gewonnen:

Proben	Absorbierter O pro Liter	Produzierte CO_2 pro Liter	Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$
1	50,8 ccm	32,4 ccm	0,63
2	81,0 ccm	38,0 ccm	0,47
3	110,2 ccm	63,8 ccm	0,58

Beim Brechen des Weines wird nicht nur der Farbstoff oxydiert, sondern auch gewisse andere Bestandeile des Weines verbrannt. Das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ ist mit der Natur des Weines veränderlich, aber stets < 1. Bei sehr kranken Weinen ist die Produktion der CO_2 am Anfang sehr reichlich, vermindert sich dann schneller als die Sauerstoffabsorption. Man kann also die Wirkung der Weinoxydase mit der der Lakkase, welche bei Zusatz zu einem gesunden Wein die Erscheinungen des Brechens

hervorruft, vergleichen. Vollkommen identische Resultate erhält man bei Zusatz einer Diastaseflüssigkeit aus Botrytis cinerea zu einem gesunden Wein.

In Anbetracht der Menge des durch einen brechenden Wein absorbierten O kann man das Brechen wohl nicht der Ggw. von Fe (vergl. LAGATU, S. 443) zuschreiben. Die B. von CO_2 wird nicht erklärt u. würde auch die gröfste in einem Wein vorhandene Menge Fe nur 10 ccm O zur völligen Oxydation brauchen. — Beim Aussetzen der Diastasefl. allein der Einw. der Luft werden 49,6 ccm O pro Liter absorbiert und 13,8 ccm CO_2 produziert. Es findet also dieselbe Rk., B. einer geringeren Menge CO_2, statt, wie bei einem brechenden Wein.

Es ist schwer festzustellen, bei welcher Temperatur die Oxydase der brechenden Weine ihre Wirksamkeit völlig verliert. Die Einw. der Wärme schwächt die Einw. progressiv, wie aus folgender Reihe hervorgeht:

	Absorbierter O pro Liter
Nicht erhitzt	99,6
Auf 60° erhitzter Wein	49,4
Auf 65° erhitzter Wein	31,8
Auf 70° erhitzter Wein	28,6
Auf 75° erhitzter Wein	21,8

Bei der von BOUFFARD vorgeschlagenen Behandlung des Brechens mit SO_2 absorbiert der Wein, obwohl der Farbstoff nicht ausgefällt wird, ebenso viel O wie vor der Behandlung. Die Proben Nr. 1 und 3 (siehe oben) absorbierten nach Zusatz von 0,05 g SO_2 folgende Mengen:

Proben	Absorbierter O pro Liter	Produzierte CO_2 pro Liter
1	52,8 ccm	37,6 ccm
3	107,0 ccm	68,6 ccm

Während also die Absorption von O dieselbe geblieben ist, ist die B. von CO_2 gröfser geworden. Die absorbierten Mengen O sind viel gröfser, als zur Oxydation der SO_2 notwendig wäre, auch enthält der Wein am Ende des Vers. noch SO_2. Es scheint also, als ob die nicht zu bestreitende Einw. der SO_2 auf das Brechen des Weines weder von ihrer leichten Oxydierbarkeit, noch von ihrer zerstörenden Wirkung auf die Eigenschaften der Oxydase herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 248 bis 250. [26/7.*].) HESSE.

J. **Behrens**, *Die Reinhefe in der Weinbereitung.* Die Abhandlung liefert einen historischen Überblick über die bisher angestellten Versuche, die Reinhefe in der Weinbereitung zu verwenden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 354—68.) PROSKAUER.

M. Weger, *Zur Kenntnis der Sikkative und Firnisse* (Forts. von S. 445). Vf. teilt ausführliche, während mehrerer Jahre fortgesetzte Versuchsresultate über Beeinflussung der Trockenzeit von Firnissen durch Sikkative, Licht, Feuchtigkeit, Wärme etc. mit. Vorläufig lassen sich hieraus folgende Schlüsse ziehen: Bei Verwendung von Resinaten ist es zwecklos, einem Firnis mehr als 0,25% Mn, bezw. mehr als 0,5% Pb neben 0,10% Mn zu inkorporieren, da die Trockenkraft bei Überschreitung dieser Grenzwerte nicht mehr gesteigert wird. Für die Dauerhaftigkeit des Firnis ist es sogar ratsam, nicht bis zu diesem Maximum zu gehen. Bei Verwendung von leinölsaurem Mn würde 0,2% Mn das Maximum, 0,1% wohl am vorteilhaftesten sein. Die Trockendauer ein u. desselben Firnis hängt ab von der Art der Beleuchtung, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Ozon etc. Am bedeutendsten ist der Einflufs des Lichtes. In ge-

wissen Fällen wächst die Trockenkraft bis zu einem gewissen Alter des Firnis. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 542—50. 15/8.) Schmitz-Dumont.

Leo Vignon, *Über einen Punkt der Färbungstheorie.* Vf. hat seine früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 623; C. **91**. I. 898) fortgesetzt u. bespricht in vorliegender Arbeit die Erscheinungen beim *Färben mit substantiven Farbstoffen.* Aus seinen eingehend beschriebenen Färbeversuchen zieht Vf. folgende allgemeinere Schlüsse: Die Ursache der Fixierung der substantiven Farbstoffe ist chemischer Art, die chemische Konstitution beeinflufst stark die Fixierung durch Baumwolle. Die Phenolringe, der N im isolierten Zustande oder in Azoform gebunden, scheinen die Absorption des Farbstoffes nicht zu beeinflussen: Diphenyl, Azobzl., NH_3, Hydroxylamin, verschiedene aromatische Monamine werden nicht merklich absorbiert. Die Diamine (Ausnahme: o-Phenylendiamin) und die Hydrazine werden dagegen beträchtlich absorbiert. Die Absorption scheint von dem Grade der Substitution der Stickstoffgruppen abhängig zu sein. Die Absorption der substantiven Farbstoffe durch Baumwolle scheint von der Gruppe $R<^{N<}_{N<}$ oder noch einfacher von der Gruppe $>N-N<$ herzurühren. Man kann folglich annehmen, dafs die Fixation durch diese N-Atome, welche fünfwertig werden: $>\underset{\wedge}{N}-\underset{\wedge}{N}<$, bewirkt wird. Dieselben vereinigen sich durch einen noch aufzuklärenden Mechanismus mit dem Cellulosemoleküle. Bei der Bestimmung der Absorption des Benzidins, $(C_6H_4)_2<^{NH_2}_{NH_2}$, des Tetramethylbenzidins, $(C_6H_4)_2<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, und des Benzidindijodmethylats, $(C_6H_4)_2<^{N(CH_3)_3J}_{N(CH_3)_3J}$, ergab sich, dafs Baumwolle 6—7% der beiden ersteren Basen absorbierte, dafs die dritte Base aber fast gar nicht absorbiert wurde. Dadurch wird obige Hypothese bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 357—60. [9/8.*].) Hesse.

Ch. Gassmann, *Notiz über die Anwendung der organischen Lösungsmittel im Zeugdruck.* Manche Farbstoffe, so vor allen die Induline, sind in W. zu wenig l., um im Druck durch die gewöhnliche Dämpfmethode befestigt zu werden. Die von den Höchster Farbwerken (DRP. 34515) angewandte Lävulins. ist zwar brauchbar, aber zu teuer. Besseren Erfolg hatte die Badische Anilin- und Sodafabrik mit dem Acetin. Der Ameisensäureäther des Glycerins, das Formin, ist nicht brauchbar, die Färbungen werden grau, wahrscheinlich infolge einer reduzierenden Wirkung des Ameisensäureesters. Dasselbe gilt von dem Acetal des Glycerins u. von seinem Glucosid. Sehr brauchbare Resultate giebt dagegen der Lävulinsäureäther des Glycerins, der durch 24-stündiges Erhitzen von 116 Tln. Lävulins. und 80 Tln. Glycerin auf 160° erhalten wird (DRP. 83060), und das Tartrylglycerin. Das Tannylglycerin hat den Übelstand, dafs die damit hergestellten Indulinpasten sich unter Ausscheidung von Indulintannaten zersetzen. Das Glykolacetin hat nur $^3/_5$ des Auflösungsvermögens des Glycerinacetins. Unbrauchbare Resultate giebt das Benzylacetat. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **67**. 237—44.) Mühlert.

L. d'Andiran, *Notiz über die Indoïne.* Dieselben entstehen bekanntlich durch Kopulation von Diazosafraninen mit β-Naphtol. Zuerst dargestellt wurde die Verb. von Beyer u. Kegel im Jahre 1885 (DRP. 38310), doch erkannten dieselben den Wert dieser Verbb. als basische Farbstoffe nicht. Dies blieb der Badischen Anilin- und Sodafabrik vorbehalten (DRP. 61692 vom Jahre 1891), welche gleichzeitig die Löslichmachung durch Salzsäure lehrte. Später fand sie, dafs auch durch gutes Waschen mit W. allein die rohen Indoïne l. werden. Eine Reihe von Patenten wurden in jüngster Zeit auf die Darst. von Indoïn genommen, alle laufen darauf

hinaus, durch geeignete Kombination von Diazosafranin u. β-Naphtol von vornherein l. Prodd. zu erhalten. CASSELLA & Co. (DRP. 85932) kombinieren bei Ggw. von freier Essigs., MEISTER LUCIUS u. BRÜNING bei Ggw. von Salzs., und DAHL in genau neutraler Lsg. Der Wert der Indoïne beruht auf der vorzüglichen Seifenechtheit ihrer Tanninlacke bei genügender Lichtechtheit. Vielleicht hat die Seifenechtheit ihren Grund darin, daſs die Indoïne auch ohne Mitwirkung von Tannin Baumwolle ziemlich kräftig anfärben. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **67**. 245—48.) MUHLERT.

Ernst Cohen, *Ein interessanter Fall einer photochemischen gerichtlichen Untersuchung*. Es handelte sich darum, zu konstatieren, ob gewisse photographische Platten mit Sublimat und Ammoniak verstärkt waren oder nicht. Die Gerichtschemiker gingen von der Ansicht aus, daſs die Verstärkung in folgenden zwei Phasen verlaufend zu denken sei:

$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl \quad (I)$$
$$HgCl + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl \quad (II).$$

Vf. weist darauf hin, daſs Gleichung II, obwohl sie noch in vielen photochem. Werken sich findet, falsch ist und nach den Forschungen von BARFOED (J. pr. Chem. **39**. 201—29) durch:

$$2HgCl + 2NH_3 = NH_2 \cdot HgCl + NH_4Cl + Hg,$$

nach PESCI (Gaz. chim. ital. **20**. 485—504 durch:

$$4HgCl + 4NH_3 = NH_2 \cdot Hg_2Cl \cdot NH_4Cl + 2NH_4Cl + Hg_2$$

zu ersetzen ist. Bei der gerichtlichen Unters. war jedenfalls zu beachten, daſs nach längerer Zeit in mit Sublimat und Ammoniak verstärkten Platten die Hälfte des Quecksilbers, die in freiem Zustande ausgeschieden war, verdunstet sein konnte, und daher der Nachweis schwieriger, als in frisch verstärkten Platten. Auf dem Verdunsten der Hälfte des Hg beruht auch die jedem Photographen bekannte Erscheinung, daſs mit $HgCl_2 + NH_3$ verstärkte Platten nach einiger Zeit ihre Deckkraft verlieren. (Maandbl. naturw. **4**. 70—76. Juni.) MUHLERT.

L. Kelbetz, *Über die Verwendung perchlorathaltigen Kalisalpeters in der Pulverfabrikation*. Da es zweifellos festgestellt ist, daſs der zur Pulverfabrikation verwendete Salpeter häufig sehr wechselnde Mengen von Kaliumperchlorat enthält, hat Vf. die Frage zu entscheiden gesucht, ob eine solche Verunreinigung bei der Schwarzpulvererzeugung die Veranlassung zu Explosionen werden kann. Es stellte sich heraus, daſs ein geringer Perchloratgehalt im Pulver aus schwarzer Kohle wahrscheinlich nicht gefährlich ist, während eine solche Verunreinigung im Pulver mit feiner Rotkohle nicht unbedenklich sein kann; der zulässige Prozentsatz an $KClO_4$ ist schwer zu normieren; jedenfalls sollte er 0,1% nicht erreichen. Vf. glaubt, daſs man durch sorgfältigeres Umkrystallisieren einen wesentlich reineren Salpeter in den Handel bringen könnte, als es jetzt geschieht. (Chem.-Ztg. **21**. 587—88. 21/7. Felixdorf. Pulverfabrik MAYR & ROTH.) MEYER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Leder. **Herm. Schmidt**, Hamburg-Uhlenhorst, und **Jules Landini**, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Gerben in Trommeln*. Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe, z. B. aus vier cylindrischen, um ihre Axe von der

Transmission aus drehbaren Trommeln, in welchen sämtlich die darin befindlichen Häute zuerst mit schwacher, dann immer stärker konzentrierten Lohbrühen in Berührung gelangen, u. zwar in der Weise, dafs, wenn die Brühe in der einen Trommel einen Teil ihres Gerbstoffes abgegeben hat, somit in ihrer Konzentration gesunken ist, sie in der nächstfolgenden Trommel auf Häute einwirkt, welche erst mit schwächeren Brühen zusammengekommen waren. Hier giebt dann wieder die Brühe einen Teil ihres Gerbstoffes ab und wirkt wiederum in ihrer Konzentration in der nächsten Trommel auf andere Häute ein, bis die Brühe von ganz geringer Konzentration in diejenige Trommel übergeführt wird, welche soeben mit frischen Häuten beschickt worden ist. Zu diesem Zweck sind die Trommeln mit einer Extrakt-, Kondenswasser- und Druckluftleitung versehen, so dafs jede Trommel unbeschadet des Betriebes der anderen neu mit Häuten beschickt werden kann. (Patentbl. **18**. 415. DRP. 92 364. 1/3. 96.)

Gärungsgewerbe. **Chr. Hagenmüller**, Erfurt, *Fafsausbrenner*. (DRP. 91 704. 22/5. 96.)

Chr. Hagenmüller, Erfurt, *Fafsausbrenner*. (DRP. 91 705. 27/5. 96. — Zus.-Pat. zu 91 704. 22/5. 96., vgl. vorst.)

Ernest de Moerloose, Brüssel, *Schälverfahren für Getreide, welches für Zwecke der Brauerei, Glukosefabrikation etc. bestimmt ist.* Zur Gewinnung ungeteilter Mehlkörper, welche für Zwecke der Brauerei, Glukosefabrikation etc. bestimmt sind, wird das Getreide in einer S. und in einem Oxydationsmittel eingeweicht, und zwar so lange, bis sich das Getreidekorn zwischen den Fingern zerdrücken und hierdurch die Schalenhaut ablösen läfst. Die Loslösung der Schalen nach dem Weichen geschieht mittels Bürsten u. die Trennung der Schalen von dem Mehlkörper auf mechanischem Wege, z. B. durch Sedimention in W. (Patentbl. **18**. 458. DRP. 92533. 22/8. 95.)

Zucker. **Max Schöning**, Berlin, *Rotierende Trockentrommel für Rübenschnitzel.* (DRP. 91596. 25/11. 95.)

Gebr. Scheven, Teterow i. M., *Vorrichtung zum Ablöschen von Kalk in Rübensaft.* (DRP. 92029. 28/6. 96.)

Fette und Öle. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren und Apparat zur Reinigung von Erd-, Schweelteer- u. Steinkohlenteerölen, bezw. Destillaten derselben mittels rauchender Schwefelsäure.* Bei der Reinigung von Erdölen und dergl. mittels rauchender Schwefels. wird ein ausgiebiger Einflufs des beizumengenden Oleums dadurch verhindert, dafs dasselbe rasch verharzend wirkt, wodurch die in der Fl. verteilten Oleumtröpfchen mit einer Harzschicht überzogen werden, so dafs erstere entweder überhaupt nicht oder erst nach längerer Zeit zur Wirkung gelangen. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, dafs die rauchende Schwefels. zwischen die Berührungsflächen zweier gleichgerichteter u. einander durchdringender Ölströme oder eines Stromes von Öl und eines solchen von Luft oder Gasen von verschiedener Geschwindigkeit einfliefst, so dafs dieselbe mitgerissen u. zwischen jenen Strömen zerrieben wird, um alsdann in diesem fein verteilten Zustand im Weiterfliefsen der Hauptmenge des zu raffinierenden Öles beigemischt zu werden. (Patentbl. **18**. 414. DRP. 92018. 28/1. 96.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chloriden substituierter Salicylsäuren.* Im Gegensatz zu den bei der Salicyls. selbst gemachten Erfahrungen wurde gefunden, dafs gewisse Disubstitutionsprodukte der Salicyls. von der Formel $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot OH \cdot X \cdot X = 1:2:3:5$ bei der Einw. von Phosphorpentachlorid glatt in die betreffenden Säurechloride übergehen, ohne dafs sich die Hydroxylgruppe mit Phosphoroxychlorid bei der Reaktionstemperatur umsetzt. Die Hydroxylgruppe wird offenbar durch die beiden neben ihr stehenden, in 3,5-Stellung befindlichen negativen Gruppen vor der Einw. von Phosphoroxychlorid geschützt. Es wurden auf diese Weise die Chloride folgender sieben substituierter Salicylss. dargestellt: 1. Dichlorsalicyls. (1:2:3:5), 2. Dibromsalicyls. (1:2:3:5), 3. Dinitrosalicyls. (1:2:3:5), 4. Chlor-

nitrosalicyls. (1:2:3:5), 5. Chlornitrosalicyls. (1:2:5:3), 6. Bromnitrosalicyls. (1:2:3:5), 7. Bromnitrosalicyls. (1:2:5:3). Die neuen Körper finden bei der Herstellung pharmazeutischer Präparate Verwendung. (Patentbl. 17. 843. DRP. 89596. 28/8. 95.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chloriden substituierter Salicylsäuren.* In derselben Weise, wie die im Hauptpatent genannten Disubstitutionsprodd. der Salicyls. läfst sich auch die Dijodsalicyls. (1:2:3:5) durch Einw. von Phosphorpentachlorid leicht u. glatt in das entsprechende Chlorid überführen. Das Dijodsalicylsäurechlorid bildet gelbe, bei 97—98° schm. Krystallaggregate. Es dient ebenso, wie die Chloride des Hauptpatentes zur Herstellung von Substanzen für pharmazeutische Zwecke; gegenüber den in der Patentschrift Nr. 89596 beschriebenen analogen Körpern ist der Gehalt an Jod hervorzuheben. (Patentbl. **18.** 411. DRP. 92537. 2/10. 96. — Zus.-Pat. zu 89596. 28/8. 95.; vergl. vorstehend und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 1194.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Isolierung jodhaltiger Verbindungen aus Spongien, Laminarien, Fucusarten und ähnlichen Gewächsen.* Die Gewächse werden mit verdünnten SS. behandelt, und die Lsg. wird von dem die wirksame Substanz enthaltenden Rückstande getrennt, oder die Pflanzen werden mit verd. Alkalien behandelt, und aus der filtrierten Lsg. wird mit S. die wirksame Substanz gefällt. Man erhitzt z. B. 5 kg rohe Badeschwämme mit 20—30 kg verd. 5°/₀ Schwefels. 15—30 Stunden auf 100°, wobei die Schwämme zum gröfsten Teile zerfallen, und sich ziemlich viel Sand am Boden abscheidet, läfst erkalten, filtriert, verrührt den Rückstand mit 1—2/°₀ig. Natronlsg. filtriert u. vers. mit verd. S., filtriert den sich bildenden voluminösen dunkelrotbraunen Nd. ab, wäscht ihn mit W. und trocknet ihn. Das erhaltene dunkle Pulver, die jodhaltige Verb., besitzt eine ähnliche Wirkung wie die wirksame Substanz der Thyreoïdea, ist in W., A. und alkoh. Natronlauge fast unl., lösl. dagegen in wss. Alkalien. Die Analyse ergab 8—10°/₀ Jod, 11°/₀ Stickstoff, 45°/₀ Kohlenstoff und 6°/₀ Wasserstoff, aufserdem noch etwas Brom. (Patentbl. **18.** 434. DRP. 92473. 22/5. 96.)

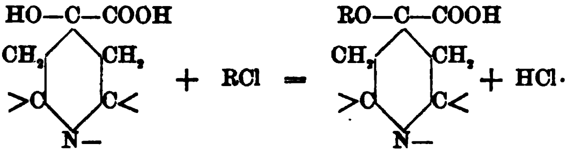
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Brenzkatechinkohlensäurederivaten.* Beim Erhitzen von Brenzkatechincarbonat mit Verbb., welche alkohol. Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Amidogruppen enthalten, findet eine Addition statt, wobei ein Phenolhydroxyl des Brenzkatechins regeneriert und der Rest der sich addierenden Verb. an das Carboxyl gebunden wird, so dafs gemischte Kohlensäureester, bezw. Carbaminsäureester entstehen. Die so aus Äthyl-, Amylalkohol, Anilin, p-Phenetidin und dergl. erhältlichen neuen Verbb. sollen medizinische Verwendung finden. Diamine, wie Äthylendiamin und Hydrazin reagieren in der Weise, dafs 2 Mol. Brenzkatechincarbonat an der Kondensation teilnehmen. (Patentbl. **18.** 410. DRP. 92535. 14/5. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dialkylamidopyrazolon.* In dem Verf. des Hauptpatentes wird das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolon durch das entsprechende p-Tolylderivat ersetzt und dieses methyliert oder äthyliert. Man erhält so das p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolon (glänzende Prismen vom F. 104—105°) und das p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-diäthylamidopyrazolon (feine Nadeln vom F. 85°). (Pbl. **18.** 411. DRP. 92536. 19/6. 96. — II. Zus.-Pat. zu 90959. 19/3. 96.; vgl. C. **97.** I. 1006 und I. Zus.-Pat. 91504; C. **97.** I. 1140.)

Nikodem Caro, Berlin, und **Adolph Frank**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden.* Die B. von Cyanverbb. aus Carbiden ist nicht, wie nach dem Hauptpatent anzunehmen, an das Vorhandensein von Wasserdampf bei der Rk. des Stickstoffes auf Carbide gebunden. Es findet vielmehr bei Abwesenheit von Wasserdampf ebenfalls Cyanbildung statt, nur ist dabei nicht freier Stickstoff, sondern solcher in gebundener Form, z. B. als Ammoniak oder Stickoxyd, zu verwenden. (Patentbl. **18.** 428. DRP. 92587. 1/12. 95. — Zus.-Pat. zu 88363. 31/3. 95.; vgl. C. **96.** II. 1016 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 816.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung acidylierter γ-Oxypiperidin- und acidylierter n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren.* In den γ-Oxypiperidincarbonsäuren, die sich vom Triacetonamin u. den

analog konstituierten Derivaten des γ-Piperidins, wie z. B. vom Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin ableiten, und ihren n-Alkylderivaten wird das Hydroxylwasserstoffatom nach bekannten Methoden durch Säureradikale (Benzoyl-, Toluyl [o-, m-, u. p-]-, Phenylessigsäure-, Phenylchloressigsäure-, Zimmtsäurerest) ersetzt, wie folgende Gleichung zeigt:



Die acidylierten γ-Oxypiperidincarbonsäuren sind in W. meist schwer, die entsprechenden n-Alkylderivate meist ll. Beim Kochen mit Ätzalkalien findet Spaltung in die freie γ-Oxypiperidincarbons., bezw. deren n-Alkylderivat u. diejenige S. statt, deren Radikal man eingeführt hat.

Die neuen SS. sollen als Ausgangsprodd. zur Darst. von alkaloidartig wirkenden Körpern dienen. (Patentbl. **18.** 411. DRP. 92588. 6/3. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acidyl-γ-oxypiperidin- und Acidyl-n-alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern.* In weiterer Ausbildung des Verf. des Patents Nr. 90245 wird in den γ-Oxypiperidincarbonsäureestern (aus Triacetonamin, Benzaldiacetonamin, Vinyldiacetonamin) und in deren n-Alkylderivaten das Hydroxylwasserstoffatom statt durch die Benzoylgruppe durch andere Säurereste der aromatischen und aliphatischen Reihe, insbesondere durch die Toluyl- (o-, m- und p-), Phenylacetyl-, Phenylchloracetyl-, Phenylbromacetyl-, Cinnamyl-, Phenylglykolyl-, Tropyl- und Acetylgruppe, ersetzt. Die so erhältlichen neuen Verbb. sollen gleichfalls therapeutische Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 411. DRP. 92589. 2/5. 96. — Zus.-Pat. zu 90245. 26/5. 95.; vergl. C. **97.** I. 1110.)

Charles Frederick Crofs, London, *Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt „Viscoïd", gemäfs Patent Nr. 70999.* Gemäfs vorliegender Erfindung wird bei der in dem Patent 70999 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** Ref. 988, und C. **94.** I. 365) beschriebenen Herstellung des „Viscoïd" genannten Thiocarbonats der Cellulose letztere vor ihrer Behandlung mit Alkali und Schwefelkohlenstoff zunächst der Einw. von verd. SS. bei Temperaturen bis 140° unterworfen. Hierdurch wird erreicht, dafs nachher nur die Hälfte der nach genanntem Patente notwendigen Menge Alkalihydroxyd und Schwefelkohlenstoff zur Umwandlung der Cellulose in das „Viscoïd" erforderlich ist. Die grofse Verminderung des Gehaltes an Alkali und Schwefel erleichtert aber die Anwendung des Prod. für viele Zwecke, welche bei dem früheren Alkali- und Schwefelgehalte ausgeschlossen waren. (Pbl. **18.** 411. DRP. 92590. 21/11. 96.)

Herm. Rasch, Potsdam, *Gewinnung von Weinsäure aus Weinhefe.* Weinhefe wird durch Dampf zunächst getrocknet, wobei das Destillat entweder aufgefangen oder verbrannt wird. Nachdem man sicher ist, dafs alle Bakterien getötet sind, setzt man die M. mit k. W. an, neutralisiert genau mit Kalkmilch oder Kreide und giebt die berechnete, zur B. eines unl. Kalksalzes hinreichende Menge von Chlorcalcium oder Gips hinzu. Nach dem Auswaschen der Kalisalze versetzt man den Rückstand mit Schwefels., so dafs aus dem weinsauren Kalk die Weins. unter B. von Gips frei wird. Wesentlich bei dem Verf. ist das ausschließliche Arbeiten in der Kälte. (Patentbl. **18.** 459. DRP. 92650. 30/7. 95.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzkatechin.* Bei der weiteren Ausarbeitung des Verf. zur Darst. von Guajakol aus Veratrol hat sich ergeben, dafs auch die homologen Dialkyläther des Brenzkatechins in gleicher Weise in die Monoalkyläther überführbar sind, so dafs die bei der synthetischen Darst. der Monoäther stets in beträchtlicher Menge gebildeten, für therapeutische Zwecke zur Zeit wertlosen Diäther durch Überführung in die therapeutisch sehr geschätzten Monoäther nutzbar gemacht werden können. — Dargestellt wurden folgende Monoalkyläther:

Brenzkatechinmonoäthyläther, Kp. 214—216°. Brenzkatechinmonopropyläther, Kp. 223—226°. Brenzkatechinmonobutyläther, Kp. 231—234°. Brenzkatechinmonoamyläther, Kp. 245—248°. (Patentbl. **18**. 411. DRP. 92651. 21/10. 96. — Zus.-Pat. zu 78910. 4/2. 94.; vergl. C. **95**. I. 719 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 362.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Codeïn.* Die bekannte Methylierung des Morphins wird gemäfs der Erfindung mittels Diazomethans (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1888 und **28**. 855. 1624) vorgenommen. Die Rk. soll fast quantitativ verlaufen. (Patentbl. **18**. 411. DRP. 92789. 9/7. 96.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetophenonoxychinolinen.* Man läfst auf o-Oxychinolin bei Ggw. eines Lösungsmittels und von Alkali ω-Halogenacetophenon einwirken:

$$C_9H_6NONa + CH_2Br\cdot CO\cdot C_6H_5 = C_9H_6NO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + NaBr.$$

Das Acetophenon-o-oxychinolin stellt eine starke Base dar und bildet gut krystallisierende Salze; es l. sich leicht in A., Chlf. und Aceton, schwerer in Ä., Bzl. u. Petroläther und krystallisiert in feinen, weifsen Nadeln vom F. 130°. Es besitzt neben antineuralgischen stark schlafbringende Eigenschaften und ist im Gegensatz zum Acetophenon geruchlos, geschmacklos und ohne Reizwirkung auf die Schleimhäute. In angegebener Weise läfst sich auch das Acetophenon-m- u. p-Oxychinolin darstellen. (Patentbl. **18**. 428. DRP. 92755. 22/5. 96.)

Karl Goldschmidt, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Protokatechualdehyd und p-Phenetidin.* Wie mit Vanillin gemäfs dem Hauptpatent kondensiert sich das p-Phenetidin auch mit Protokatechualdehyd zu einem wasserlösl. Kondensationsprod., dem Protokatechualdehyd-p-phenetidin, wenn man beide Substanzen miteinander auf etwa 120° erhitzt, gemäfs folgender Gleichung:

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\\CHO\end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\\CH:NC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}.$$

Das Protokatechualdehyd-p-phenetidin krystallisiert mit 2 Mol. W. und schmilzt unter Zers. bei 220°. Ihm kommen hypnotische, antineuralgische und antipyretische Eigenschaften zu. (Patentbl. **18**. 428. DRP. 92756. 15/11. 96. — Zus.-Pat. zu 91171. 24/5. 96.; vgl. C. **97**. I. 1039.)

Karl Goldschmidt, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Protokatechualdehyddimethyläther und Opiansäure mit p-Phenetidin.* Statt mit Vanillin, wie im Hauptpatent, wird p-Phenetidin mit Protokatechualdehyddimethyläther (Methylvanillin) oder der Opians. auf etwa 110°, bezw. 120° erhitzt und liefert nach folgender Gleichung Methylvanillin-, bezw. Opiansäure-p-phenetidin:

$$C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\CHO\end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\CH:NC_6H_4OC_2H_5\end{matrix};$$

$$C_6H_2\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COOH\\CHO\end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_2\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COOH\\CH:NC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}.$$

Das Methylvanillin-p-phenetidin krystallisiert aus h. W. mit 2 Mol. W. u. schm. bei 210°. Das Opiansäure-p-phenetidin ist ein in W. unl. und in den organischen Lösungsmitteln (Bzl.) l., krystallinisches Pulver, das bei 175° schm. Die Kondensationsprodd. besitzen aufser antipyretischen Eigenschaften in hohem Mafse hypnotische. (Patentbl. **18**. 428. DRP. 92757. 26/11. 96. — II. Zus.-Pat. zu 91171. 24/5. 96.; siehe vorst.)

Schlufs der Redaktion: den 31. Aug. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. | Nr. 12. | 22. September.

Apparate.

Greiner & Friedrichs, *Neue Wasserstrahlluftpumpe.* Bei der Pumpe Fig. 61 sind Düse u. Saugmantel, zu einem Stück vereinigt, in das Abflufsrohr eingeschliffen. Eine Drehung des Hahnes sperrt W. und Luft gleichzeitig ab, so dafs ein Zurückschlagen des W. ausgeschlossen ist. Der App. wird von oben genannter Firma in Stützerbach geliefert. (Z. angew. Ch. **1897**. 550.) SCHMITZ-DUMONT.

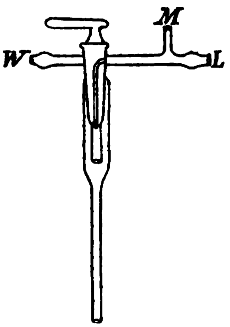


Fig. 61.

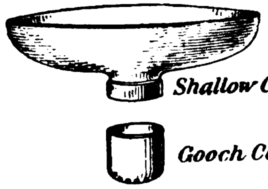


Fig. 62.

Vernon J. Hall, *Ein einfacher Fettextraktor.* Dient zur Bestimmung von Fett in Milch. Fig. 62 zeigt eine Schüssel aus sehr dünnem Cu getrieben, in der Mitte mit einem kurzen, nach unten führenden Stutzen versehen, welcher durch eine flache Kappe (in der Figur auf den Stutzen aufgeschoben) oder durch eine nach Art der Goochtiegel gearbeitete Kappe verschlossen wird. Nach Aufsetzen der flachen Kappe wird die Schale mit 10 ccm Milch beschickt, diese auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, nach Bestimmung der Trockensubstanz die flache Kappe durch die mit Asbestschicht versehene GOOCH-Kappe ersetzt, die flache Kappe in die Schale gegeben u. auf die Trockensubstanz successive h. Ä. oder Bzn. gegeben. Die Asbestschicht ist so dicht zu packen, dafs das Solvens zu 1 Tropfen in 2—3 Sekunden durchläuft. Nach Erfahrung des Vf.'s genügen 50 ccm Solvens, um das Fett völlig auszuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 586. Juli. Lab. d. Northwestern Univ. Evanston.) SCHMITZ-DUMONT.

Sebastiano Famulari, *Waschflasche für Gase mit doppelter Wirkung.* Um eine intensivere Reinigung eines Gases durch das Waschmittel zu erreichen, konstruiert Vf. den in nebenstehenden Figuren abgebildeten App., durch welchen das Gas gezwungen wird, dieselbe Waschflüssigkeit zweimal zu passieren. Fig. 63 stellt den Aufsatz dar, welcher in die Waschflasche selbst eingeschliffen ist. In Figur 64 ist die zum Gebrauche fertige Waschflasche abgebildet. Das zu waschende Gas tritt durch das gebogene Rohr AB durch die Waschflüssigkeit C in die Waschflasche

u. erzeugt in derselben einen Druck, durch welchen ein Teil der Fl. in den Mantel *F* hinaufgetrieben wird. Diese in *F* befindliche Flüssigkeitssäule mufs das Gas dann wiederum passieren, ehe es durch die Kugel *E* und das Entbindungsrohr *D* wieder

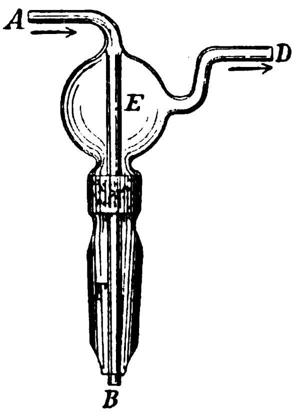


Fig. 63.

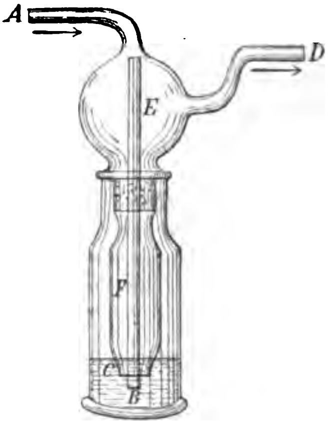


Fig. 64.

austreten kann. Die Kugel *E* verhütet, dafs Teile der Waschflüssigkeit mitgerissen werden. Das Rohr *AB* und der Mantel *F* dürfen natürlich nicht allzuweit in die Fl. eintauchen. Man bezieht den App. von ZAMBELLI in Turin. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 58—59. 18/8. [31/6.].) FROMM.

Martin Knudsen, *Pipette zum raschen u. genauen Abmessen von Flüssigkeiten.* Das Prinzip dieser Pipette (Fig. 65) besteht darin, dafs, wie es die Figur zeigt, ein Hahn mit zwei Durchbohrungen im Saugrohre einer gewöhnlichen offenen Pipette angebracht wird; man kann dazu entweder einen Schwanzhahn oder einen Hahn mit zwei schrägen Durchbohrungen benutzen. Die Einstellung an der oberen Marke wird dadurch vermieden, dafs man die Pipette beim Saugen bis über den Hahn füllt und denselben dann schliefst. Die Pipette kann so an eine andere Stelle übertragen werden, ohne dafs etwas von der Fl. herausläuft. Wenn die Pipette entleert werden soll, dreht man den Hahn so um, dafs das Innere der Pipette mit der äufseren Luft in Verb. steht; alsdann wird nur die Fl. unter dem Hahn herauslaufen. Die Einstellung auf die untere Marke geschieht in derselben Weise wie bei jeder anderen Pipette oder durch Schliefsung des oberen Hahnes; natürlich mufs die eine Durchbohrung des Hahnes immer trocken sein. Man kann mit Hilfe dieser Pipette den Fehler, welcher aus der Einstellung an der oberen Marke resultiert, zu einer sehr geringen Gröfse reduzieren, weil die Fl. in dieser Weise u. nicht von einer mit Kapillaritätskonstanten sehr variierenden Flüssigkeitsoberfläche begrenzt wird.

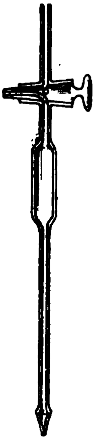


Fig. 65.

Aufserdem hat die Pipette den Vorteil, dafs beim Saugen kein Speichel vom Munde in die Flüssigkeitsmenge kommen kann, wie es bei der offenen Pipette der Fall ist, wenn nicht besondere Vorsichtsmafsregeln ge-

troffen sind. Der Hahn mufs besonders gut geschliffen sein, um die Schmierung entbehren zu können. Es ist möglich, dafs beim Schmieren etwas von der schmierigen Substanz in die Pipette kommt, und dies kann die Menge der Fl., welche an den Glaswänden adhäriert, wenn die Fl. hinaufläuft, in sehr hohem Grade verändern. Will man schmieren, so mufs man eine solche Substanz nehmen, welche in der abzumessenden Fl. lösl. ist, und deren Lsg. in der Fl. bei der folgenden Analyse etc. keinen Schaden thut. Beispielsweise wird man bei wss. Lsgg. sehr oft zum Schmieren Glycerin benutzen können.

Die Pipette, welche durch D. R. G. M. 75550 geschützt ist, wird, zu 5, 10, 25, 50 etc. ccm justiert, geliefert von Dr. H. Geissler's Nachfolger, Franz Müller, Bonn a. Rh. (Chem.-Ztg. **21**. 637.) Arendt

W. W. Andrews, *Selbstregulierender Gasentwicklungsapparat.* Als Entwicklungsgefäfs dient ein Fresenius'scher Chlorcalciumturm, dessen untere Öffnung durch Gummischlauch mit dem Säuregefäfs verbunden ist. Der App. wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, geliefert. (Allison College. Sackville. Canada.) Arendt.

Organische Chemie.

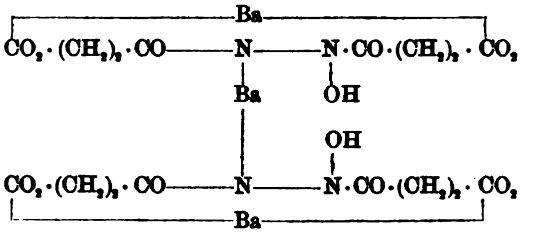
Rudolf L. Steinlen, *Über einige Ester der Monochlor- und Monobromessigsäure.* Vf. hat die folgenden Ester durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der SS. und Alkohole in Ggw. konz. Schwefels. auf dem Wasserbade dargestellt. — *Monochloressigsäureisopropylester*, $CH_2Cl\cdot CO\cdot OCH(CH_3)_2$, Öl; D^{15}_4. 1,0944; Kp. 149°; riecht ätherisch; unl. in W., l. in A., Ä. — *Monochloressigsäureisobutylester*, $CH_2Cl\cdot CO\cdot OCH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Farblose Fl.; D^{15}_4. 1,0675; Kp. 170°; Geruch u. Löslichkeit wie bei dem vorangehenden Ester. — *Ester der Monobromessigsäure: Normaler Propylester*, $CH_2Br\cdot CO\cdot OCH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Farbloses Öl, das sich schnell dunkel färbt; D^{15}_4. 1,4166; D^{20}_4. 1.4099; Kp_{765}. 178°; unl. in W.; l. in A., Ä.; der Dampf dieser u. der folgenden Verbb. greift die Augen heftig an. — *Isopropylester*, $CH_2Br\cdot CO\cdot OCH(CH_3)_2$. Gelbliches Öl; D^{15}_4. 1,399; Kp_{769}. 165,5°; unl. in W., l. in A., Ä. — *Isobutylester*, $CH_2Br\cdot CO\cdot OCH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbes, sich bald tief dunkel färbendes Öl; D^{15}_4. 1,3327; D^{20}_4. 1,3269; Kp_{757}. 188°; unl. in W., l. in A., Ä.

Wie in einer Tabelle gezeigt wird, erhöht der Ersatz von Cl durch Br in den analogen Estern der Monochlor- und Monobromessigs. den Kp. regelmäfsig nur um 16—18°. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **34**. Nr. 7. 101—8. [Juni.] Lab. f. allgem. Chemie d. Univ. Gent.) Stelzner.

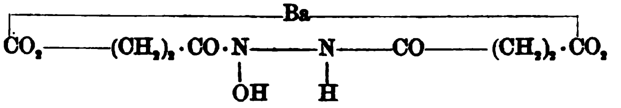
L. W. Pisarjevsky, *Über Elektrolyse der β-Methylglycid- und der β-Methylglycerinsäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 338—40. — C. **97**. II. 170 u. 339.) Pinkus.

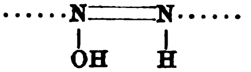
S. Tanatar, *Bernsteinsaures Hydroxylamin und eines seiner Zersetzungsprodukte.* (Kurzes Referat s. S. 339.) Das bernsteinsaure Hydroxylamin krystallisiert in grofsen, rhombischen Prismen mit dem basischen Pinakoid, dem Makro- und Brachydoma, Makropinakoid und Pyramide. a : b : c = 0,604098 : 1 : 0,508945 (*c* = vertikale, *b* = Makroaxe) $<\frac{csp}{csp}$ = 117° 43′ 40″; $<\frac{pcs^2}{pcs^2}$ = 128° 1′ 35″. Leicht l. in h., swl. in k. W., A., Ä., Bzl.; D. 1,4316; Molekulargewicht in wss. Lsg. bestimmt auf 67,8 = $\frac{184}{3}$ = $^1/_3$ des Molekulargewichtes des $(CH_2\cdot CO_2\cdot ONH_4)_2$. Daher ist auch die elektrische Leitfähigkeit sehr bedeutend. Beim Lösen des Salzes in W. werden 10,646 Cal. absorbiert. — Die *Säure* $(CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:)_2$ wird aus ihrem sauren Ammonsalz durch Einleiten von HCl in die absolut äth. Lsg. in feinen Nadeln

erhalten; F. 82—83°; sie ergiebt beim Erhitzen mit SS. und Alkalien Bernsteins. u. $NH_2 \cdot OH$, reduziert h. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., auch FEHLING'sche Lsg. — Das *Silbersalz* ist in W. ll. und wird beim Stehen zers. Beim Vermischen konz. Lsgg. des sauren Ammonsalzes mit $AgNO_3$ fallen feine Nädelchen des lichtbeständigen *Doppelsalzes*, $C_8H_8O_6N_2Ag_2 + AgNO_3 + H_2O$, ll. in h. W.; l. in k. W.; swl. in in $AgNO_3$-Lsg.; verliert bei 80—90° 1 Mol. H_2O, explodiert bei weiterem Erhitzen. — *Ca-Salz*, $C_8H_8O_6N_2Ca$, ll. in W., amorphes, weißes Pulver. — *Ba-Salz*, weißes Pulver, ll. in W. — B. aus der freien S. und $BaCO_3$. — Beim Versetzen der Lsg. des sauren Ammonsalzes mit konz. Ätzbarytlsg. fällt ein krystallinischer Nd., l. in h., swl. in k. W., Ba = 48,58—49,2%; N = 5,81%; getrocknet bei 110—120°; explodiert bei weiterem Erhitzen. Dem so entstehenden *basischen Salze* schreibt Vf. die Formel:



zu. Die Möglichkeit der Zus. $2(C_8H_8O_6N_2Ba) + Ba(OH)_2$ hält er aus dem Grunde für ausgeschlossen, weil sich obiges beim Versetzen mit der 1 Mol. $Ba(OH)_2$ entsprechenden Menge HCl erst auflöst und aus dieser Lsg. sich ein gut krystallisiertes Salz, Ba = 34,26%, N = 7,1%, ausscheidet, das von dem normalen Ba-Salz vollkommen verschieden und nach Vf.'s Vermutung von der Zus:



ist. (Im Originale  , wahrscheinlich Druckfehler. D. Ref.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 318—27. [27/2.] Chem. Lab. der Neu-Russischen Univers.) PINKUS.

Robert Schiff u. **C. Bertini**, *Synthesen von substituierten Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureestern. Oxalessigester und aromatische Aldehydammoniakbasen.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 5—11. — C. **97**. I. 910.) FROMM.

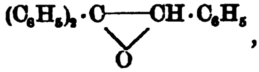
A. Gardeur, *Über Triphenyläthanon.* Das *Triphenyläthanon (Benzoyldiphenylmethan)*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot COC_6H_5$, welches von KLINGEMANN (LIEBIG's Ann. **275**. 88; C. **93**. I. 1020) aus Diphenylacetylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ erhalten und von SAINT-PIERRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **5**. 292; Thèse de Paris, série A, Nr. **182**. 36; C. **91**. I. 699) und von DELACRE (Compt. rend. de l'Associat. franç. Congrès de Pau 181) auf anderen Wegen dargestellt worden ist, schien wegen seiner einfachen Konstitution besonders geeignet für das Studium der Tautomerieerscheinungen, vor allem der Enolisation. Zweck der Arbeit war, festzustellen, ob die Verb. außer in der eingangs gegebenen und durch die erwähnte Synthese wahrscheinlich gemachten Ketonform nicht auch in der Enolform $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C(OH) \cdot C_6H_5$ existenzfähig sei, und ferner die Darst. des zweiten Isomeren, des

Triphenyläthylenoxyds, $\underset{\diagdown O \diagup}{(C_6H_5)_2 \cdot C\text{——}CH \cdot C_6H_5}$, zu versuchen. Die Isolierung der Substanz in der Enolform ist noch nicht gelungen, obwohl das Vorliegen derselben in dem Benzoësäureester, $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (s. u.), anzunehmen ist; die Darst. des Triphenyläthylenoxyds liefs sich bewerkstelligen.

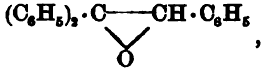
Triphenyläthanon, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die Verb. wurde vom Vf. nach dem Verf. von Delacre (l. c.) aus Trichloracetylchlorid, Bzl. und $AlCl_3$ dargestellt; aus A. oder Eg. wiederholt umkrystallisiert, schm. die Substanz bei 136° und siedet bei etwa 360°. — Die *Benzoylverbindung*, $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C(O \cdot COC_6H_5) \cdot C_6H_5$ (F. 151°), die nach Saint-Pierre (l. c.) schon beim mehrstündigen Kochen des Triphenyläthanons mit Benzoylchlorid entstehen soll, konnte vom Vf. auf diesem Wege nicht erhalten werden; dagegen gewann er sie durch 2—3-tägiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 240°. Neben der angeführten ungesättigten Formel der Verb. ist, da die Substanz sich nicht mit HBr verbindet, auch noch die gesättigte $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot (COC_6H_5)_2$ in Betracht zu ziehen; doch spricht das Verhalten des Körpers bei der Reduktion mit Na-Amalgam in A., welche zum *Triphenyläthanol (Triphenyläthylalkohol)*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, führt, sehr stark zu Gunsten der ungesättigten Enolform. Diese selbst durch Verseifung des vorliegenden Esters darzustellen, gelang nicht; entweder trat gar keine Rk. ein oder gleichzeitige Umlagerung in das gewöhnliche Triphenyläthanon der Ketoform. Dafs sich von dieser auch die schon von Delacre (l. c.) erhaltene *Na-Verbindung*, $(C_6H_5)_2 \cdot CNa \cdot CO \cdot C_6H_5$, ableitet, geht daraus hervor, dafs beim Erhitzen derselben mit Chlorbenzol *Triphenylmethan*, $(C_6H_5)_3 \cdot CH$, erhalten wird, dessen Entstehung nur durch Spaltung des zunächst gebildeten Tetraphenyläthanons, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot COC_6H_5$, erklärt werden kann, dessen B. wiederum aus einer $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C \cdot (ONa) \cdot C_6H_5$ konstituierten Verb. nicht ohne weiteres ersichtlich wäre. — Von den Halogensubstitutionsprodd. des Triphenyläthanons sind das *Triphenylbromäthanon*, $(C_6H_5)_2 \cdot CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, und der zugehörige tertiäre A., das *Triphenyläthanolon*, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (F. 84°), bereits von Delacre (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13.** 860; C. **95.** II. 677) dargestellt worden. Das *Triphenylchloräthanon*, $(C_6H_5)_2 \cdot CCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, ein gelbliches Öl, bildet sich beim Einleiten von Cl in die fast bis zum Sd. erhitzte Lg.-Lsg. des Triphenyläthanons; durch W. tritt Umwandlung in Triphenyläthanolon ein, welches man jedoch am besten auf folgendem Wege erhält: Man stellt sich Triphenylbromäthanon dar, verwandelt dasselbe durch 24-stünd. Erhitzen im Rohr mit benzoësaurem Ag auf ca. 200° in das *Triphenyläthanolonbenzoat*, $(C_6H_5)_2 \cdot C(O \cdot OC \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Nadeln aus Eg. u. A.; F. 169°), und verseift letzteres mit alkoh. KOH. — Das Phenylhydrazon des Alkohols scheint in den zentrisch gruppierten Nädelchen vom F. 144° vorzuliegen, die sich sehr langsam aus einer mit $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ versetzten Lsg. des Triphenyläthanolons in Eg. abscheiden, deren Analyse jedoch kein stimmendes Resultat ergab. Dagegen erhält man nach derselben Methode das *Triphenyläthanonphenylhydrazon*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, in sternförmigen Nadeln (aus Eg.; F. 156°).

Die Reduktion des Triphenylbromäthanons mit Zn-Staub + Eg. in der Wärme ergiebt neben Triphenyläthanon *Triphenyläthanol*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (Nadeln aus Eg.; F. 87°), welches Saint-Pierre bereits durch Reduktion des Triphenyläthanons mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. dargestellt hat. Der *Benzoësäureester* dieses Alkohols, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(O \cdot OC \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, kleine Nadeln aus Eg. vom F. 145°, entsteht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid.

Eine weitere Reihe von Verss., das Triphenyläthanon in der Enolform $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C(OH) \cdot C_6H_5$ zu fassen, ging von der Hoffnung aus, das Triphenyläthanol in das Bromid $(C_6H_5)_2 \cdot CBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ umwandeln, und durch Abspaltung von HBr aus diesem entweder zu dem gewünschten $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C(OH) \cdot C_6H_5$ oder wenigstens

zu dem isomeren Triphenyläthylenoxyd, , gelangen zu können; doch ergab sich, dafs die Einw. von Br auf die Eg.-Lsg. des Triphenyläthanols oder des Triphenyläthanolbenzoates zum *Triphenylbromäthylen*, $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}CBr \cdot C_6H_5$ (Nadeln aus Eg.; F. 115°), führt, welches mit HBr ein sehr unbeständiges Additionsprod. vom F. 106—110° und mit W. gewöhnliches Triphenyläthanon der Ketoform liefert. Ein analoges *Triphenylchloräthylen*, $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}CCl \cdot C_6H_5$ (glänzende Stäbchen aus A.; F. 117°), entsteht aus Triphenyläthanon und PCl_5, während PBr_5 Triphenylbromäthanon (s. o.) ergab.

Die Unters. des *Triphenyläthandiols (Triphenylglykol)*, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (Nädelchen; F. 164°), welches in quantitativer Ausbeute bei der Einw. der zehnfachen theoretischen Menge 7—8%ig. Na-Amalgams auf die Lsg. von Triphenyläthanolon (s. o.) in A. entsteht, führte nicht zu der Verb. $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}C(OH) \cdot C_6H_5$; wohl aber zu dem isomeren Triphenyläthylenoxyd (s. u.). — *Diacetyltriphenyläthandiol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot C_6H_5$ (Krystallpulver aus Eg.; F. 214°), wird aus dem Glykol durch Acetylchlorid oder andauerndes Kochen mit Eg. gewonnen. — Die Abspaltung von W. aus dem Triphenyläthandiol wurde mit HCl, HBr und $ZnCl_2$ versucht, ergab aber stets das gewöhnliche Triphenyläthanon; nur der folgende Vers. schien darauf hinzudeuten, dafs möglicherweise das Triphenyläthanon in der Enolform neben dem gewöhnlichen entstanden war: Triphenyläthandiol und gepulvertes $ZnCl_2$ wurden gemischt u. geschm.; das obenauf schwimmende Öl wurde abgegossen und in sd. verd. A. gel. Innerhalb einiger Tage schieden sich aus dieser Lsg. flache, verwachsene Nadeln vom F. 100—102° aus, die eine Mischung von Triphenyläthanon und einem anderen Prod. zu sein schienen, aber bei erneutem Umkrystallisieren nur gewöhnliches Triphenyläthanon ergaben. — Bei der Reduktion mit Zn + Essigs. entsteht aus dem Triphenyläthandiol ebenfalls Triphenyläthanon. — Erhält man das Triphenyläthylenglykol längere Zeit in geschm. Zustand, oder wirkt man mit alkoh. KOH + Na-Acetat auf dasselbe ein, so bildet sich neben *Benzaldehyd Benzhydrol*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot OH$; die gleichen Spaltungsprodd., sowie *Benzhydroläther*, $[(C_6H_5)_2 \cdot CH]_2 \cdot O$ (feine Nadeln aus A.; F. 118°), entstehen auch bei der trockenen Dest. der Verb.

Triphenyläthylenoxyd, , wird erhalten, wenn man etwa 10 Min. P_2O_5 auf in trockenem Bzl. gel. Triphenyläthandiol reagieren läfst; es bildet briefkouvertähnliche Krystalle aus Eg., schm. bei 105° u. ist in alkal. Lsg. beständig, erleidet aber in saurer Lsg., sowie auch beim öfteren Umkrystallisieren eine molekulare Umwandlung in das gewöhnliche Triphenyläthanon. (Bull. Acad. roy. Belgique [3.] **34**. Nr. 7. 67—100. Lab. d. Prof. M. DELACRE. Univ. Gent.) STELZNER.

Marussia Bakunin, *Stereoisomere der Phenylnitrozimmtsäuren* (*Phen-2-nitrophen-1-propenylsäuren*). Die *gewöhnlichen Phenylnitrozimmtsäuren* entsprechen der Formel I., die *Allophenylnitrozimmtsäuren* der Formel II.

I.	II.	III.
$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot C \cdot H$	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H$	$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot C \cdot COOH$	$COOH \cdot C \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH$

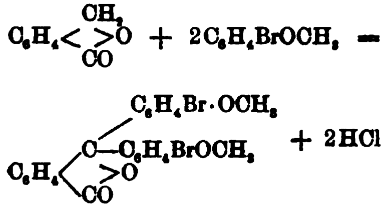
Die letzteren SS. (o-, m- und p-S.) sind vom Vf. früher (Gaz. chim. ital. **1895**. I. 137; C. **95**. I. 1062) in den Mutterlaugen der isomeren SS. entdeckt worden. Um einen sicheren Beweis dafür zu erbringen, dafs die neuen SS. wirklich der Alloform entsprechen, stellt Vf. die folgenden Unterss. an. Die p-Allos., F. 143°, wird zwar

weder durch diffuses Tageslicht, noch durch Jod, wohl aber durch direktes Sonnenlicht auch in Ggw. von Jod oder Kohlenstoff zum Teil in die gewöhnliche p-Säure, F. 214°, verwandelt. Eine Umwandlung der o-Allos. durch Jod gelang nicht. Die teilweise Umwandlung der m-Allos., F. 195°, in die isomere S., F. 181°, wird durch Jod gehindert, findet durch die Einw. des Sonnenlichtes statt und wird durch die Ggw. von Kohlenstoff begünstigt. Auerlicht ist bei diesen Umwandlungen unwirksam. Die gewöhnliche m-Säure wird umgekehrt unter denselben Bedingungen durch direktes Sonnenlicht zum Teil in die m-Allos. verwandelt. Alle gewöhnlichen Phenylnitrozimmtss. (I.) verbinden sich mit Anilin nicht, die Alloss. (II.) dagegen geben mit Anilin leicht gut charakterisierte Verbb. Bei der Reduktion geben die Alloss. stets dieselben Amidoss. (III.) wie die entsprechenden gewöhnlichen Isomeren. — *Allophenyl-o-nitrozimmtsaures Anilin*, $C_{15}H_{11}NO_4 \cdot C_6H_5NH_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 133°. *Allophenyl-m-nitrozimmtsaures Anilin*, Blättchen, F. 161—162°. *Allophenyl-p-nitrozimmtsaures Anilin*, gelbe Nadeln, F. 167—168°. *Allophenyl-o-nitrozimmtsaures p-Toluidin*, F. 105°. *Allophenyl-m-nitrozimmtsaures p-Toluidin*, F. 143—144°. *Allophenyl-p-nitrozimmtsaures p-Toluidin*, F. 181—182°. Der Methylester der Allo-m-S. schm. bei 113—115°, der der Allo-p-S. bei 148,5°. Durch Reduktion der beiden p-SS. entsteht dasselbe *Amidoderivat*, $C_{15}H_{13}NO_2$, F. 199—200°. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 34—48. 18/8. [15/5.] Neapel. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) FROMM.

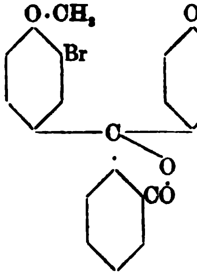
Marussia Bakunin, *Stereoisomere der Phenylzimmtsäure. (Phen-2-phen-1-propenylsäure.)* Erwärmt man 10 g Benzaldehyd, 15 g Natrium-α-toluol u. 40 g Essigsäureanhydrid 6 Stdn. auf 180°, so erhält man ³/₄ der Ausbeute an Phenylzimmts., F. 170—172°, und ¹/₄ der Ausbeute an niedrig schm. S. Aus dem letzteren Anteil kann man die isomere *Allophenylzimmtsäure* durch Krystallisationen aus W. isolieren. Die Allos. schm. bei 136—137°, liefert Barytsalze mit $3H_2O$ und $5H_2O$, ein Anilinsalz, F. 128°, und einen fl. Methylester, während die gewöhnliche Phenylzimmts. bei bei 172° schm., ein Barytsalz mit $4H_2O$ liefert, sich mit Anilin nicht verbindet und einen festen Methylester bildet. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 48—55. 15/8. [15/5.] Neapel. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) FROMM.

Ernesto Grande, *Über den dibromierten Dimethyläther des Phenolphtaleïns.* Durch den vorliegenden synthetischen Vers. erweist Vf. die Konstitution der Verb., die er früher durch Bromierung des Dimethylphenolphtaleïns erhalten hat. Durch Einw. von o-Bromanisol auf Phtalylchlorid in Ggw. von Aluminiumchlorid entsteht nach der Gleichung I. der *dibromierte Dimethyläther des Phenolphtaleïns*, Nadeln

I.



II.



aus A., F. 160—161°, identisch mit der früher dargestellten Verb. 100 Tle. W. l. von dieser Verb. 16,4—17,2 Tle. Durch diese Synthese ist für diese Verb. die Konstitutionsformel II. erwiesen. Eine vollständige Abspaltung der Methylgruppen durch HJ ist bisher noch nicht gelungen. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 67—70. 18/8. [15/5.] Turin. Technisches Institut.) FROMM.

R. Schiff u. **G. Viciani**, *Untersuchungen in der Gruppe der Isoxazolone.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 70—82. — C. **97**. II. 105.) Fromm.

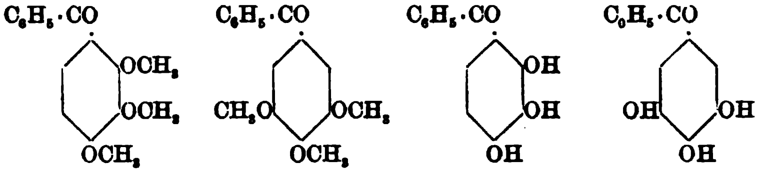
Pietro Bartolotti, *Derivate des Benzophenons.* III. (Forts. von **97**. I. 859.) Läßt man Benzoylchlorid auf Trimethylpropylgallol in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 100° ohne Lösungsmittel wirken, so entsteht in der Hauptsache *Dimethylbenzopyrogallol*,

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\ OCH_3\\ OH\end{cases}$ (1,3,2), gelbe Prismen aus Essigester, F. 130—131°, l. in KOH.

Die bei der Rk. entwickelte HCl hat also ein Methyl aus der Verb. abgespalten. Neben dem oben genannten Phenol entsteht auch bei dieser Rk. dessen Benzoylderivat, unl. in KOH. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat wird das Dimethylbenzopyrogallol in *Acetyldimethylbenzopyrogallol*,

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\ OCH_3\\ OC_2H_3O\end{cases}$, weiße Krystalle aus A., F. 104—105°, verwandelt. Durch Schütteln mit NaOH und Benzoylchlorid erhält man aus dem Phenolketon *Benzoyldimethylbenzopyrogallol*, weiße Krystalle aus Essigester, F. 111°, durch NaOH und Jodmethyl *Trimethylbenzopyrogallol*, eine hoch dest. Fl., welche auch durch Einw. von Benzoylchlorid auf Trimethylpyrogallol in Ggw. von Chlorzink und von einem

I. II. III. IV.



Lösungsmittel (Bzl.) entsteht. Dem Trimethylbenzopyrogallol kommt eine der Formeln I. oder II. zu, es ist demnach dem Methylhydrokotoïn isomer. Durch Behandlung sowohl des Dimethylbenzopyrogallols, als auch seines Acetylderivates, als auch des Trimethylbenzopyrogallols mit HJ bei der Methoxylbestimmung wird stets dieselbe Verb., F. 138°, erhalten, welche sich als identisch mit dem *1,2,3-Trioxybenzophenon* (III. oder IV.) von Graebe und Eichengrün erweist. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 18 bis 25. 18/8. [8/4.] Melfi. Techn. Inst. Lab. f. allgem. Chemie.) Fromm.

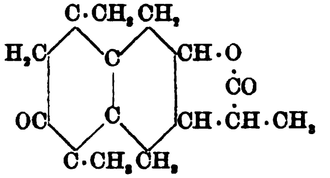
Icilio Guareschi, *Synthesen von Pyridinverbindungen und von organischen Verbindungen, welche mit Wasser Kohlenwasserstoffe entwickeln.* Vf. berichtet in zusammenhängendem Vortrage über seine eigenen Arbeiten und die mit denselben verbundenen Arbeiten seiner Schüler, über welche im einzelnen bereits referiert worden ist: vgl. **97**. I. 927; ferner L. Sabbatani; Derivate des Propionylpropionsäureesters (Atti R. Accad. Torino **32**; C. **97**. I. 904), Quenda: Einw. von NH_3 und Cyanessigester auf Äthylidenacetessigester und Acetaldehyd (**97**. I. 903), Pasquali: Einw. von Cyanessigester und NH_3 auf fette Ketone (**97**. I. 903), endlich Grande: Einw. des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Ggw. von NH_3 (**97**. I. 903). (Sep. vom Vf. — Vortrag in der Chem. Ges. zu Mailand. 27/3.*) Fromm.

M. P. Sergejeff, *Verhalten von Codeïn und Morphin zu reiner Schwefelsäure.* Reines *Codeïn* und Codeïnphosphat sollen in reiner H_2SO_4 farblos l. sein nach den Anforderungen der Pharmakopöen. Diese Anforderungen sind unzutreffend. Übergießt man 0,01 g Codeïn in einem 1,5 cm weiten Probierglas mit 1 ccm H_2SO_4, so sieht man beim Beobachten von oben um jedes Körnchen Codeïn deutliche Ringe von purpurvioletter Farbe, die beim Beobachten im durchfallenden Licht leicht über-

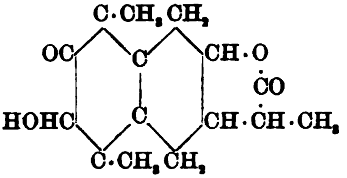
sehen werden, zumal sie erst nach einigen Minuten auftreten, und ihre Stärke von der Menge des Codeïns abhängt. Nach 20 Min. ist die Färbung auch im durchfallenden Lichte soeben sichtbar, nach 30 Min. aber deutlich. Beim Erwärmen des Codeïns wird der Eintritt der Färbung beschleunigt, hier wird die Purpurfarbe vorherrschend und geht schliefslich in Olivengrün über. — Beim Lösen des Morphins in H_2SO_4 ist die Lsg. nicht so klar, wie die des Codeïns, u. zeigt eine braunstichige Violettfärbung an. Vielleicht tritt eine partielle Verkohlung ein. Eine gesättigte Lsg. von salzsaurem Morphin in H_2SO_4 hatte sich nach einmonatlichem Stehen in eine gelatineähnliche M. verwandelt, wobei die Färbung intakt geblieben war. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 431—32. 20/7.) HEFELMANN.

D. Lo Monaco, *Über die Konstitutionsformel des Oxysantonins.* JAFFÉ hat aus dem Harn von mit Santonin gefütterten Hunden ein Oxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4$, gewonnen u. bei seinen Studien über diese Verb. festgestellt, dafs dieselbe die Laktonbindung des Santonins noch enthält; über die übrigen zwei Sauerstoffatome des Oxysantonins sind Studien noch nicht angestellt, und Vf. stellt sich daher die Aufgabe, deren Funktionen zu ermitteln. Das Oxysantonin wurde auf dem von JAFFÉ vorgegebenen Wege gewonnen und in allen Punkten mit der Verb. JAFFÉ's identisch gefunden. Durch längeres Kochen dieses α-Oxysantonins mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. gewinnt Vf. das *Phenylhydrazon des α-Oxysantonins*, $C_{15}H_{18}O_3:N\cdot NHC_6H_5$, leuchtend gelbe Schüppchen aus A., F. 264—265°, durch mehrstündiges

I.



II.



Kochen des Oxysantonins mit Essigsäureanhydrid entsteht dagegen *Acetyl-α-oxysantonin*, $C_{15}H_{17}O_4\cdot CO\cdot CH_3$, weifse Schuppen aus verd. A., F. 164—165°, ll. in A., Chlf. und sd. Ä., wl. in PAe. und unl. in W. Unter Zugrundelegung der Formel I. des Santonins verwertet Vf. die obigen Thatsachen zur Aufstellung der Formel II. für das Oxysantonin, welche durch weitere Unterss. gestützt werden soll. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 87—95. 18/8. Rom. Physiol. Inst. des Prof. LUCIANI.) FROMM.

Physiologische Chemie.

J. Grüss, *Über Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz.* (Forts. von S. 363.) Das Schildchen der Gerste, welches im wachsenden Korn stets frei von direkt reduzierendem Zucker ist, enthält als freien Zucker nur Rohrzucker. Im Endosperm sind während der Keimung nur sehr geringe Mengen von Rohrzucker vorhanden; diese können aber nicht in das Schildchen eintreten, weil die Pallisadenschicht des Schildchens ein invertierendes Enzym neben der Diastase absondert. Es wird also die im Endosperm entstehende Maltose, sowie der Invertzucker von der Pallisadenschicht aufgenommen und alsbald beim Eintritt in Rohrzucker übergeführt. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die Saccharose in dem Schildchen auch entsteht. — Der in den Wurzelspitzen eines gekeimten Gerstenkornes nach Behandlung mit verd. Salzs. auftretende Zucker stammt sicher zum gröfsten Teil daher, dafs der zwischen den abgelösten Zellen der Wurzelhaube auftretende Gummischleim durch hydrolytischen Vorgang verzuckert wurde. Die Gummibildung im Gewebe der Wurzelhaube

läfst sich mikrochemisch durch Fuchsin und Tanninlsg. nachweisen. Wurzeln von Embryonen, deren Endosperme abpräpariert, und welche verdunkelt mehrere Tage im W. gewaschen waren, zeigten entweder keine Gummimassen oder solche nur in sehr geringer Menge. Woher diese stammen, hat Vf. nicht näher untersucht; die Gummibildung hört auf und natürlich auch die Neubildung von Zellen, wenn die Zufuhr von Zucker unterbrochen wird.

Im Schildchen wird aufserdem noch transitorische Stärke abgeschieden. Stellt man frisch abpräparierte Embryonen in W., so wird die transitorische Stärke gelöst, man erhält aber auch hierbei im Gewebe keinen direkt reduzierenden Zucker. Wahrscheinlich wird in diesem Falle die transitorische Stärke durch vorhandene diastatische Enzyme gel. und in Maltose umgewandelt, die aber gleich bei ihrer Entstehung vom Plasma inkorporiert wird, um dann wieder als Saccharose ausgeschieden zu werden. Letztere kann nach Brown u. Morris von Neuem das Material zur B. neuer Mengen von transitorischer Stärke werden. Es läfst sich noch annehmen, dafs im parenchymatischen Gewebe des Schildchens ein stärkelösendes Enzym sich vorfindet, durch welches die Stärke zwar gel., aber nicht in einen direkt reduzierenden Zucker, vielleicht in Rohrzucker, übergeht.

Während durch die Vorgänge im Schildchen der Gerste der Übergang von Maltose in Rohrzucker stattfindet, liefs sich in der keimenden Dattel eine Reversion von Hexosen konstatieren. Die aus Galaktanmannan bestehenden sekundären Verdickungsschichten können durch die in dieselben eindringenden diastatischen Enzyme nur in die Hexosen Galaktose, Mannose und vielleicht auch Dextrose übergeführt werden. Bei Einw. von Malzdiastase auf die Verdickungsschichten der Dattel entstand Mannose nur in geringer Menge, dagegen in gröfserer Menge ein direkt reduzierender Zucker, der ein in h. W. wl. Osazon lieferte, also wahrscheinlich Dextrose (Galaktase?) war. Der direkt reduzierende Zucker wird auch hier vom Scutellum aufgenommen und wie bei der Gerste in Rohrzucker verwandelt.

In der Aleuronschicht des gekeimten Gerstenkornes ist, wie bereits gesagt, kein direkt reduzierender Zucker aufgefunden worden, wohl aber in der Fruchtwand, der Samenschale und im Endosperm. Die Kleberzellen enthalten aber Rohrzucker, und zwar viel mehr als das Endosperm. Der Saccharosegehalt von 130 Körnern, unter der Voraussetzung von Maltose als direkt reduzierenden Zucker, betrug im Endosperm 0,031 g, in den Aleuronschichten 0,065 g und bei Voraussetzung von Invertzucker im Endosperm 0,0475 g, in den Aleuronschichten 0,1 g. Die Aleuronschicht nimmt vermutlich, gleich wie das Schildchen, den direkt reduzierenden Zucker aus dem Endosperm auf und verwandelt ihn in Rohrzucker, der dann nach dem Embryo hinwandert. Die Aleuronschicht unterscheidet sich vom Schildchen in einer Hinsicht sehr wesentlich, dafs in ihren Zellen niemals transitorisch Stärke entsteht. Die Enzymbildung in den Aleuronzellen hat, falls eine solche überhaupt stattfindet, eine nebensächliche Bedeutung. Beim Mais ist dagegen in den Kleberzellen eine sehr energische Enzymbildung zu beobachten. (Wchschr. Brauerei **14**. 409—12. 13/8.)

Proskauer.

E. Drechsel, *Vorläufige Mitteilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester.* Alkoholhaltiger Ä. entzieht im Extraktionsapp. weifsen Bettfedern eine Verb., die sich aus dem erkaltenden Lösungsmittel wieder abscheidet, bei ca. 52° schm., ll. in Chlf., wl. in A., l. in Ä. ist und bei der Analyse Werte liefert, welche auf die *Verbindung* $Si(OC_{24}H_{59}O)_4$ stimmen. Demnach könnte hier der Orthokieselsäureester eines zweiwertigen, mit dem Cholesterin homologen Alkohols, $C_{24}H_{60}O_2$, vorliegen. Ein Vers., aus Cholesterin u. Siliciumchlorid in Chlf.-Lsg. ein homologes Prod. darzustellen, lieferte eine Verb. von ähnlichen Eigenschaften, F. ca. 59°, welche indessen noch nicht ganz rein dargestellt werden konnte. Der aus den Federn dar-

gestellte Kieselsäureester ist die erste organische Siliciumverb., welche in der Natur angetroffen worden ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11.** 361 bis 363. 21/8. [12/8.] Bern.) FROMM.

V. Storch, *Über die Struktur der Fettkügelchen in der Kuhmilch.* Bei vergleichenden Unterss. des Butterserums und des Buttermilchserums aus demselben Butterfaſs ergab sich, daſs ersteres mehr Eiweiſsstoffe enthält, als letzteres:

	Von frischem Rahm		Von reifem Rahm	
	Butterserum	Buttermilchserum	Butterserum	Buttermilchserum
Eiweiſsstoffe	4,52	3,02	5,54	3,38
Milchzucker	2,47	5,04	2,57	4,60
Asche	0,99	0,80	1,05	0,81
Wasser	92,02	90,84	90,84	91,21

Einer genaueren Unters. wurden die Eiweiſsstoffe des Butterserums unterzogen. Das durch Ausschmelzen des Butterfettes erhaltene Butterserum wurde zunächst von Fett befreit, darauf die Eiweiſsstoffe durch A. gefällt und das Salz entfernt. Nach mehreren Waschoperationen wurden die Albuminoide mit 0,7%ig. NaOH-Lsg. behandelt, wobei eine gelatinöse M. entstand, die nur durch Dekantation mit W. ausgewaschen werden konnte. Selbst beim Auswaschen mit konz. A. blieb die gelatinöse Beschaffenheit bestehen, und erst durch subsequentes Auswaschen mit Ä. u. Trocknen an der Luft wurde ein grauweiſses, feines, loses Pulver erhalten, welches unl. in W., A., Ä., Essigs. und verd. Mineralss. bei Zimmertemperatur war und sich nur wenig in verd. NaOH-Lsg. löste. In sehr verd. NH_3 und NaOH-Lsgg. schwoll die Masse, ohne sich zu lösen, stark auf und gab dann die charakteristischen Eiweiſsrkk. mit MILLON's Reagens, J u. der Biuretprobe. Der Eiweiſskörper ist eine *Mucoidsubstanz* mit 2,20% S und 14,76% N und unterscheidet sich vom Caseïn besonders durch seine Fähigkeit, nach Erhitzen mit verd. SS. FEHLING'sche Lsg. zu reduzieren, ein Verhalten, das bisher von allen Eiweiſskörpern nur das Serumglobulin zeigt. Von den Glucoproteïden, dem Mucin und den Nucleoproteïden, welche das gleiche Verhalten zeigen, ist der fragliche Eiweiſskörper in chemischer Hinsicht verschieden. Derselbe macht 60—63% der Gesamteiweiſsstoffe der Butter aus. Wenn auch ein groſser Teil dieses Eiweiſsstoffes durch den Separator abgeschieden wird, so haftet derselbe doch so fest an den Fettkügelchen, daſs er durch Waschen mit W. allein nicht völlig eliminiert werden kann. Die gröſsten Mengen lieſsen sich durch Zuckerlsg. auswaschen. In keinem Falle trat hierbei Butterbildung ein, und das Fett konnte der M. durch einfaches Ausschütteln mit Ä. oder Bzn. entzogen werden; es entstand vielmehr hierbei eine gelatinöse M., bei der u. Mkr. die einzelnen Fettkügelchen unverändert zu sehen waren. Der Eiweiſskörper bildet um die einzelnen Fettkügelchen eine „mucoide Membran", d. h. eine halbflüssige, schleimige Hülle.

Vf. hat berechnet, daſs auf 100 Tle. Butterfett 38,4 Tle. Mucoidsubstanz der Zus.: Albuminoid 6,42%, Asche 1,03%, W. 92,55% kommen. — Auf die Ggw. der mucoiden Hülle der Fettkügelchen glaubt Vf., auch die höheren Werte der volumetrischen Milchfettbestimmungsverff. gegenüber den gewichtsanalytischen Verfahren zurückführen zu müssen, bei denen das Fett der mit einem Aufsaugungsmittel (Kaolin etc.) hergestellten Trockensubstanz entzogen wird. Die Butter stellt nach den Unterss. Vf.'s ein Konglomerat von Milchfettkügelchen dar mit eingestreuten zahlreichen, kleinen, flüssigen Tröpfchen, von denen die kleinsten aus mucoider Substanz, die gröſsten aus Buttermilch bestehen. Die Struktur der Butter und die Zahl

der flüssigen Tröpfchen hängt zum Teil von der Natur der Mikroorganismen ab, die bei dem Reifen des Rahmes beteiligt sind. — RICHMOND, der Vf.'s Unterss. revidierte, konnte die Ergebnisse desselben nur zum Teil bestätigen. Aus Rahm, der von Milchserum u. Fett befreit worden war, erhielt er einen Körper von den Eigenschaften des neuen Eiweißkörpers Vf.'s. Der aus Buttermilch isolierte Körper war nicht rein und enthielt geringe Mengen pflanzlicher Stoffe, vermutlich vom Luftstaub herrührend. Membranartige Elemente waren zwar auch darin zu entdecken, die jedoch globoide Formen zeigten. Der Gehalt an dem fraglichen Eiweißkörper wurde in Rahm jedoch nur halb so hoch gefunden. Auch der Theorie Vf.'s, daß der Eiweißkörper die Fettkügelchen als materielle Membran umhülle, kann RICHMOND nicht beitreten. Eine scheinbar halb durchlässige Membran um die Fettkügelchen wird vielmehr durch die Berührungsfläche von Wasser und Luft gebildet, und der Verfasser hat die Löslichkeit von Wasser in heißem Fett offenbar übersehen. RICHMOND möchte annehmen, daß Vf.'s Albuminoid das Protoplasma der Milchsekretionszellen darstellt. — HEHNER kann sich auch mit der Annahme einer Umhüllung der Fettkügelchen durch Eiweißkörper nicht völlig befreunden und möchte vor allem Wert auf mikr. Bilder der isolierten Substanz und auf Unterss. über die Verdauung des neuen Eiweißkörpers legen. Hier müßte sich Pepton bilden. Er ist geneigt, das Verhalten des Körpers gegen FEHLING'sche Lsg. auf die Gegenwart von Cellulose aus den zahlreichen Mikroorganismen zurückzuführen. (Analyst **22.** 197 bis 211. August. [2/6.*] London.] Kopenhagen.) HEFELMANN.

H. Hammerl, F. Kermauner, J. Möller und **W. Prausnitz**, *Untersuchung über das Verhalten animalischer und vegetabilischer Nahrungsmittel im Verdauungskanal. Einleitung* von **W. Prausnitz.** In dieser Einleitung kennzeichnet Vf. die Gesichtspunkte, welche für die in folgenden Aufsätzen geschilderten Unterss. obengenannter Vff. maßgebend waren, zwecks Beantwortung der Frage, wie sich die Nahrungsmittel hinsichtlich der Kotbildung in quantitativer Beziehung verhalten. (Z. Biolog. **35.** 287—90. 19/8.) PROSKAUER.

Joseph Möller, *Die Vegetabilien im menschlichen Kote.* Vf. untersuchte die Fäces, die bei den PRAUSNITZ'schen Ernährungsverss. resultierten (Z. Biolog. **34**), mkr., um die Schicksale der Stärke im Darme bei normaler Verdauung gesunder Individuen zu verfolgen. Vf. berichtet über die gemachten mkr. Befunde der Fäces in vorliegender Arbeit, soweit sich diese auf organisierte Pflanzenteile beziehen, und schließt aus diesen, daß auch unverholzte Cellulose von den Verdauungssäften wenig angegriffen wird, um so weniger, je dicker die Zellmembranen sind. Dagegen wird die Mittellamelle der Zellmembranen durch die Verdauungssäfte in ähnlicher Weise zerstört, wie durch künstliche Macerationsfll. Die Verss. ergaben ferner, daß gesunde Individuen die Stärke der Cerealien u. der Kartoffeln fast vollständig verdaut hatten, auch dann, wenn die stärkehaltigen Nahrungsmittel nur unvollständig mechanisch aufgeschlossen waren. — Die Kleberschicht der Cerealien verhielt sich bezüglich ihrer Verdaulichkeit u. ihres Nährwertes ähnlich den Leguminosen: ihre aus reiner Cellulose bestehenden Membranen wurden nicht verdaut, ihr aus Eiweiß u. Fett bestehender Inhalt nur so weit, als er durch Zerreißung der Zellhaut frei geworden war.

Vf. hat schließlich das Schrotmehl, welches zu den oben erwähnten Verss. diente, mit den aus den Fäces ausgelesenen Kleienbestandteilen vergleichend untersucht, um die Veränderungen kennen zu lernen, welche die Kleberschicht unter dem Einflusse der Verdauung erleidet. Aus den mitgeteilten Beobachtungen kann man schließen, daß der Inhalt der Kleberschicht durch die Zellmembranen nahezu vollständig von den Verdauungssäften abgeschlossen ist. (Z. Biolog. **35.** 291—315.) PROSKAUER.

Fritz Kermauner, *Über die Ausscheidung von Fleisch in den menschlichen Exkrementen, nebst einem Versuch zur Bestimmung seiner Menge.* Vf. hat, um

einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der einen oder anderen Anschauung über die Ausnutzbarkeit des Fleisches im Verdauungstraktus zu gewinnen, die Menge bestimmt, in welcher das verzehrte Fleisch im Kote wieder erscheint. Was man bisher stets auf chemischem Wege zu erreichen trachtete, hat derselbe durch Berechnung aus dem mkr. Bilde zu ermitteln gesucht. Die Unterss. sind ausgeführt mit dem Kote eines 24-jähr. Mannes, eines 5- und 3-jähr. Knaben. Bei ersterem betrug die Menge des im Kot ausgeschiedenen Fleisches nur ca. 1 % des genossenen, bei den Knaben schwankte sie zwischen ca. 1 % bis 7 %. Diese und noch einige andere Verss., die Vf. in der Abhandlung mitteilt, führen ihn zu dem Schlusse, daſs das Fleisch unter gewöhnlichen Verhältnissen bei gemischter Kost einen zwar schwankenden, aber stets doch vorhandenen, auch in approximativen Zahlen ausdrückbaren Bestandteil der Fäces ausmacht. (Z. Biolog. **35**. 317—34. Hyg. Inst. Gratz.) PROSKAUER.

W. Prausnitz, *Die chemische Zusammensetzung des Kotes bei verschiedenartiger Ernährung.* Vf. suchte die Frage zu entscheiden, und zwar auf Grund chemischer Unterss., ob der Kot als zumeist aus Darmsäften, d. h. vom gesamten Verdauungsapp. sezernierten Stoffen, oder aus unresorbierbaren Nahrungsrückständen bestehend zu betrachten ist. Nach Genuſs einer Kost, deren Bestandteile fast völlig resorbiert werden, wie Reis, Fleisch, Gebäck aus Weizenmehl, scheidet, den Analysen zufolge, der Mensch einen Kot aus, der, unabhängig von der Zus. der im speziellen Falle aufgenommenen Nahrung, stets nahezu gleich zusammengesetzt ist, und zwar enthält dieser vom Vf. als „Normalkot" bezeichnete Kot etwa 8—9 % N, 12—18 % Ätherextrakt und 11—15 % Asche. Bei Aufnahme einer Nahrung, welche weniger gut resorbiert wird, sinkt der N-Gehalt des Kotes für gewöhnlich, kann jedoch auch in seltenen Fällen, wenn nämlich nicht besonders gut resorbierbare Nahrungsmittel mit hohem N-Gehalt gegeben werden, noch in die Höhe gehen. Die Zus. des Kotes ist unter gewöhnlichen Verhältnissen niemals gleich der Zus. der verzehrten Nahrung; es wird vielmehr auch bei einer sehr schlecht resorbierbaren Kost durch Ausscheidung nicht unerheblicher Mengen von Darmsäften und die dadurch bedingte Vermengung von Nahrungsresten mit diesen ein Kot gebildet, der stets einen höheren N-Gehalt, als die aufgenommene Nahrung besitzt. In scheinbaren Ausnahmefällen ist der relativ niedere N-Gehalt des Kotes nur durch den relativ hohen Gehalt an Asche, bezw. stickstofffreien Stoffen (Ätherextrakt) verursacht.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen animalischen u. vegetabilischen Nahrungsmitteln bezüglich ihrer Ausnutzung im Darmkanal des Menschen ist nicht vorhanden. Die Resorption ist in erster Linie davon abhängig, wie das Nahrungsmittel hergestellt, bezw. zubereitet wird, nicht aber, ob es von Tieren oder Pflanzen stammt. Die am besten ausnutzbaren Nahrungsmittel sind vegetabilische (Reis, Gebäck aus feinem Mehle); von ihnen findet man im Kot nur geringe Spuren wieder, während von dem am besten ausnutzbaren animalischen Nahrungsmittel, dem Fleisch, wenn auch absolut geringe Mengen, so doch relativ erheblich mehr mit dem Kot ausgeschieden wird, als beim Genuſs der oben genannten Vegetabilien.

Der menschliche Kot besteht, von wenigen Ausnahmen abgesehen, zum groſsen Teil nicht aus Nahrungsresten, sondern aus Darmsekreten. Die Menge des Kotes ist abhängig von der Art der aufgenommenen Nahrung; manche Nahrungsmittel erfordern bei ihrer Verdauung die Absonderung einer gröſseren Menge von Darmsäften, als andere. Es erscheint daher richtiger, von mehr oder weniger Kot bildenden, als von schlecht oder gut ausnutzbaren Nahrungsmitteln zu sprechen. (Z. Biolog. **35**. 335 bis 354. Hyg. Inst. Graz.) PROSKAUER.

Hans Hammerl, *Die Bakterien der menschlichen Fäces nach Aufnahme vegetabilischer und gemischter Nahrung.* Vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke

unternommen, um festzustellen, ob u. in wie weit beim Menschen eine Verschiedenheit in der Zus. der Nahrungsmittel einen Einfluſs auf die Art und Zahl der in den Fäces vorhandenen Bakterien ausübe, d. h. ob mit dem Wechsel der Nahrung auch Qualität und Quantität der Darmflora in der Weise sich ändere, daſs dieselbe bei der bakteriologischen Unters. des Kotes zum Ausdruck kommt.

Die Fäces von Versuchspersonen, die von gemischter Kost lebten, enthielten die gewöhnlichen, vielfach schon beschriebenen Kotbakterien, vor allem ein vorwiegendes Vorhandensein der Coligruppe. Die Zahl der entwickelungsfähigen Keime in 1 mg Kot weist bei den unter ziemlich gleichen äuſseren Verhältnissen lebenden Personen bedeutende Differenzen auf. Ein charakteristischer bakteriologischer Befund des Kotes bei Ausschluſs von Fleischnahrung hat sich nicht ergeben, sowohl was die Art, als auch die Zahl der Bakterien anbetrifft. Auch bei der rein vegetabilischen Kost waren die Colibakterien vorherrschend, ihre Anzahl auſserordentlich wechselnd und von unbekannten Umständen abhängig. Einen obligat Anaëroben im Kote des Vegetarianers nachzuweisen, gelang nicht. Verss. an einem Hunde mit sterilisierter Nahrung lieſsen Unterschiede gegenüber der keimhaltigen Nahrung bezüglich der Anzahl der in den Fäces vorhandenen Bakterien nicht erkennen. Es verschwanden bei der keimfreien Kost unter den getroffenen Kautelen nur die in der Umgebung des Menschen und der Tiere gewöhnlich vorkommenden Saprophyten aus dem Kote. Die Kulturen zeigten schlieſslich die Kolonien der Bakterien aus der Coli u. lact. aërogenes-Gruppe in Reinkultur. (Z. Biolog. **35**. 355—76. Hyg. Inst. Graz.) Proskauer.

Justus Gaule, *Resorption von Eisen und Synthese von Hämoglobin.* Vf. weist durch Hämoglobinbestimmung mittels des Glower'schen App. u. der Blutkörperchenzählung nach, daſs durch Darreichung von Fe_2Cl_6 sowohl der Hämoglobingehalt, als auch die Blutkörperchenzahl gesteigert wurden. Vf. verfolgte den Weg, den das in den Magen eingeführte Eisen nimmt, und konstatierte dabei, daſs dasselbe bis zum Eindringen in die Milz eine Reihe von chemischen Veränderungen durchmacht. Im Magen und Darm befindet sich das Eisen in einer unl. Verb., aus der es sich nur durch anhaltendes Kochen mit Salzs. unter gleichzeitiger Lsg. eines reduzierenden Zuckers wieder frei machen läſst. Im Chylus befindet sich das Eisen in einer in verd. Alkalien l. Verb., aus welcher es durch Ammoniumsulfid nach einer eine Zeitlang dauernder Einw. als Eisensulfid abgespalten wird. Das in die Milz gelangte Eisen wird von den Pulpazellen festgehalten. Der erste Akt bis zur B. einer Albuminatverb. vollzieht sich bei der B. des Chylus, als solche kommt das Eisen ins Blut, der zweite Akt vollzieht sich in der Milz. (Z. Biolog. **35**. 377—90.) Proskauer.

André Riche, *Histologische und chemische Studie über die Wirkung von Antiseptika auf die Substanz der Muskeln.* Vf. stellte Verss. an über die konservierende Wirkung von Calciumdisulfit, Lsg. von SO_2 in W., Natriumdisulfit, Bors., Formol, unter Berücksichtigung der histologischen Veränderungen, welche die Muskelfasern unter der Einw. dieser antiseptischen Mittel erleiden. In vorliegender Abhandlung wird über die Messungsresultate an Faserstoffen berichtet; berücksichtigt wurden ferner noch A., Glycerin, Methylchlorid. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 145—51. 15/8.) Prosk.

Medizinische Chemie.

J. S. Schulhof, *Über die Anwendung des Argentamins (Äthylendiaminsilberphosphat).* Die vom Vf. publizierten Mitteilungen beziehen sich auf die therapeutische Verwendung des Argentamins in der Augenheilkunde; in sehr vielen Fällen ist es dem Silbernitrat u. anderen Silbersalzen vorzuziehen. Die Unterss. stützen sich vor-

nehmlich auf diejenigen SCHAEFFER's (Z. Hyg. **16.** Heft 2; C. **94.** I. 831) über die desinfizierenden Eigenschaften des Argentamins. (Wien. med. Wchschr. **47.** 1525 bis 1527. Klausenburg.) PROSKAUER.

A. Ritter, *Über die Bedingungen für die Entstehung harnsaurer Sedimente, ein Beitrag zur Theorie der Gicht.* Nach VOIT und HOFMANN findet die B. von Harnsäuresedimenten im Harne statt, indem sich Mononatriumphosphat mit saurem harnsauren Natrium zu Dinatriumphosphat und Harns. umsetzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daſs umgekehrt Dinatriumphosphat Harns. einesteils löst und anderenteils auf harnsaures Natrium aussalzend wirkt. Wahrscheinlich wirkt das Dinatriumphosphat bei der Entstehung von Harnsäuresedimenten im Säftestrom bei akutem Gichtanfall ebenso. Die Unters. einer gröſseren Anzahl von Harnen Gesunder und Gichtkranker zeigte, daſs fast überall, wo sich krystallinische Urate absetzten, die Gesamtphosphors. zur Deckung des Säuregrades durch Mononatriumphosphat nicht ausreichte. Der Gehalt an Harns. betrug bei solchen Harnen nicht mehr als 0,05 bis 0,06 %. Bei höher konz. Harnen ist das Sediment amorph. Die Höhe der Acidität des Harnes ist für das Entstehen der Sedimente gleichgültig, da auch bei sehr hoher Acidität noch so viel Dinatriumphosphat vorhanden sein kann, um die Harns. in Lsg. zu halten. Während die meisten Harne erst innerhalb 24 Stdn. Harns. absetzten, traten bei einzelnen Harnen Sedimente gleich nach dem Entleeren auf. In diesen Harnen fehlte Dinatriumphosphat gänzlich.

Die bei Gichtkranken durch alkal. Wässer zugeführten Alkalien können keine lösende, sondern im Gegenteil eine aussalzende Wirkung äuſsern. Thatsächlich stellen sich bei Patienten, die übergroſse Mengen der alkal. Wässer trinken, Gichtparoxysmen ein. Jedoch ist eine durch die Erfahrung erprobte günstige Wirkung der alkal. Wässer nicht zu leugnen. Der Harn ist bei Gichtkranken arm an alkal. Bestandteilen, diese Anomalität wird durch Zufuhr von Alkalien gemindert. Vielleicht wirken die Alkalien dadurch günstig, daſs sie durch Steigerung der Alkalinität und des Salzgehaltes des Blutes die Urate desselben unl. machen und ihre Ablagerung an lebensunwichtigen Stellen bewirken. (Z. Biolog. **35.** 155—82. München. Physiologisches Inst.) SIEGFRIED.

Alfred Kossler, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Blutes in Krankheiten.* Vf. hat aus der Differenz in der quantitativen Zus. des Gesamtblutes und des Serums unter Zugrundelegung des nach BLEIBTREU ermittelten Körperchenvolums die quantitative Zus. der Erythrocytensubstanz berechnet. Die Analysen erstreckten sich auf Wassergehalt, N-haltige Substanzen und Hämoglobingehalt, unter Berücksichtigung des Zieles, wie die Verteilung der festen Stoffe auf Plasma und Blutkörperchen stattfindet. Das untersuchte Blut entstammte gesunden Menschen einerseits und Kranken andererseits. Unter letzteren kamen zur Unters. herzkranke Individuen, anämische und an Morbus Brightii leidende.

Als mittlere Zusammensetzung der Substanz der roten Blutkörperchen im normalen Zustande für 100 g feuchte Blutzellen ergaben sich 35,1 g feste Stoffe mit 5,74 g N und 29,8 g Hämoglobin, für 100 g trockene Blutzellen 10,2 g N und 84 g Hämoglobin. Bei Chlorose enthielten die feuchten roten Blutkörperchen im Mittel 30,2 g Trockensubstanz, 4,84 g N-Gehalt und 25,1 g Hämoglobingehalt. Die Blutkörperchensubstanz ist bei der Chlorose wasserreicher, als bei normalem Blute. — Bei Sekundäranämie betrug der Trockenrückstand des Serums 8,05 g und derjenige der Blutkörperchensubstanz 34,6 g, bei Morbus Brightii die Trockensubstanz des Serums 5,64—8,45 g, diejenige der Blutkörperchen 35,07—45,3 g. (Centr.-Bl. inn. Med. **18.** 657—70. 690—703. 721—38. 753—64. Med. Klin. Graz.) PROSKAUER.

A. Einhorn und **R. Heinz**, *Orthoform, ein Lokalanästhetikum für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre etc.* Wird das Cocaïn in Ecgoninester durch Abspaltung

der Benzoylgruppe verwandelt, so gehen die lokalanästhetischen Eigenschaften des Cocaïns auch verloren. Da nun Vff. beobachteten, dafs benzoylierte Oxyamidobenzoësäureester die Empfindlichkeit deutlich herabsetzen, vermuteten sie, dafs die von Benzoyl befreiten Verbb. ähnlich dem Ecgoninester keine anästhesierenden Wirkungen mehr zeigen würden. Dem ist indessen nicht so; denn die aromatischen Amidooxybenzoësäureester zeigen alle anästhesierende Wirkungen, und zwar bessere als ihre Benzoylverbb. Vff. untersuchen nun eine ganze Reihe von Amidooxybenzoësäureestern auf ihre anästhesierenden Wirkungen, u. zwar die folgenden:

p-Amidosalicylsäuremethylester, Nadeln, F. 96°.
p-Amidosalicylsäureäthylester, Nadeln, F. 145°.
p-Amidobenzoylsalicylsäuremethylester, Blättchen, F. 180°.
o-Amidosalicylsäuremethylester, Nadeln, F. 89—90°.
o-Amidosalicylsäureäthylester, Nadeln, F. 47°.
p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 120°.
p-Amido-m-oxybenzoësäureäthylester, Blättchen, F. 98°.
o-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 153°.
m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 142°.
m-Amido-p-oxybenzoësäureäthylester, Nadeln, F. 100—101°.
m-Benzoylamido-p-oxybenzoësäuremethylester, Blättchen, F. 241°.
m-Amido-p-benzoyloxybenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 157—158°.
m-Amido-anissäuremethylester Chlorhydrat, F. 213°.
Amido-o-kresotinsäuremethylester, Nadeln, F. 115°.
Amido-o-kresotinsäureäthylester, Nadeln, F. 112°.
Amido-m-kresotinsäuremethylester, Nadeln, F. 94—95°.
Amido-p-kresotinsäuremethylester, Nadeln, F. 84—85°.
Amido-p-kresotinsäureäthylester, Nadeln, F. 215°

Amido-m-oxy-p-toluylsäuremethylester-chlorhydrat (aus der Oxytoluylsäure CH_3-1, OH-2, COOH-4)	schillernde Krystallblättchen, die bei 270° nicht schmelzen.

Amido-m-oxy-o-toluylsäuremethylester I	Aus der m-Oxy-o-toluylsäure, F. 145—146° COOH-1, CH_3-2, OH-3.	Nadeln, F. 125°.
Amido-m-oxy-o-toluylsäureäthylester I		Nadeln, F. 109—111°.
Amido-m-oxy-o-toluylsäureäthylester II		Federartig gruppierte Krystalle, F. 111°.
Amido-m-oxy-o-toluylsäureäthylester I	Aus der m-Oxy-o-toluylsäure, F. 187° COOH-1, CH_3-2, OH-5.	Nadeln, F. 92—94°.
Amido-m-oxy-o-toluylsäureäthylester II		Nadeln, F. ca. 52°.

Amido-protokatechusäureäthylester-chlorhydrat, Nadeln, F. 220—221°.
Amido-guajakolcarbonsäuremethylester, Nadeln, F. 129—130°.
Amido-vanillinsäuremethylester I, Nadeln, F. 130°.
Amido-vanillinsäuremethylester II, Nadeln, F. 102—103°.
Amido-m-dioxybenzoësäuremethylester, gelbe Prismen, F. 182—183°.
Amido-m-dioxybenzoësäureäthylester, gelbe Wärzchen, F. 157°.
Amido-monomethyl-m-dioxybenzoësäuremethylester, gelbe Nädelchen, F. 140°.
Amido-dimethyl-m-dioxybenzoësäuremethylester-chlorhydrat, Prismen, F. 172°.
Amido-naphtolcarbonsäuremethylester, gelbliche Prismen, F. 106°.
o-Oxychinolincarbonsäureäthylester, kompakte Krystalle, F. 87°.
p-Benzoyl-oxy-m-nitrobenzoësäuremethylester, Nadeln, F. 95°.

Phenylamidoessigsäuremethylester, Nadeln, F. 32°.
p-Chinolincarbonsäureäthylester.

Aus diesen Verbb. wird der *p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester* als der für den praktisch-therapeutischen Gebrauch verwendbarste ausgewählt und unter dem Namen *Orthoform* als Lokalanästhetikum empfohlen und in den Handel gebracht. Das Orthoform ist ein voluminöses, geruch- u. geschmackloses Pulver, welches, weil swl. in W., nur sehr langsam resorbiert und weggeschafft werden kann. Die letztere Eigenschaft ist für die therapeutische Verwendung von besonderem Wert. Orthoform reizt die zu behandelnden Stellen nicht. Die Verwendung bei zahlreichen Leiden u. Operationen ergiebt zufriedenstellende Resultate. (Münch. med. Wchschr. **44.** 931—34. 24/8. München. FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Goldsmith, *Vulkanische Produkte von den Sandwichsinseln.* In einem Krater der Insel Kauai findet sich eine weifse, zerreibliche, u. Mikr. in feine Körnchen mit blauen Polarisationsfarben zerfallende Substanz, deren Zus. unten angegeben ist. Betrachtet man die kohlige Substanz als Verunreinigung, so erhält man ungefähr $(Al_2O_3)_2(R_2O_3)SO_3$, worin $R_2 = (K_2, Na_2, H_2)$. D. 2,566. Erhitzt, schwärzt sich die M. anfangs, giebt dann W. mit saurer Rk. ab, wird von kochenden kaustischen Alkalien gelöst, von Schwefel-, Salz- u. Salpeters. dagegen erst nach längerem Erhitzen auf Rotglut. Vf. nennt die Substanz Kauaiit.

Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3$	K_2SO_4	Na_2SO_4	H_2O	Kohlige Substanz
33,40	7,18	17,00	4,91	31,57	5,94.

(Proceedings Academy of Sciences of Philadelphia **1894**. 105—9; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 81. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

E. T. Allen, *Gediegenes Eisen in den Kohlenlagern von Missouri.* 1. Natürliches Eisen von Cameron, Clinton Co., Mo. Beim Tieferbohren eines Brunnens wurde mit grofser Mühe ein Nest oder ein 5—6 Zoll mächtiges Flötz von Eisen mitten in einem Sandstein durchsunken, ohne dafs Kohle, die aber ganz in der Nähe vorhanden ist, angetroffen worden wäre. Der hellbraune, ziemlich feinkörnige Sandstein hatte ein 30% seiner Masse übersteigendes kalkiges Bindemittel und bestand im übrigen bis auf wenig Eisenoxyd und Thonerde aus Sand. Mit dem Magnet liefsen sich aus seiner zerriebenen M. zahlreiche Körnchen metallischen Eisens gewinnen. Das Eisen hatte eine dünne, wie es schien, erst nachträglich entstandene Rostschicht, es liefs sich dünn hämmern und besafs die Härte des Flufsspates. Die Feile brachte silberweifse, stark glänzende Flächen hervor. Namentlich an den gröfseren der beim Durchbohren zu Tage gebrachten Stücken liefs sich deutlich ein schichtenweifses Ablösen konstatieren, welches jedenfalls bewirkte, dafs die D. von 7,43—7,73 schwankte. Aus dem nämlichen Grunde gelang es auch nicht, eine gröfsere Fläche zu polieren. WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren liefsen sich mit Salpeters. nicht herstellen. Von anderen Metallen konnte in dem Eisen, dessen Zus. unter 1. angegeben ist, nichts nachgewiesen werden. — 2. Natürliches Eisen von Weaubleau, Hickory Co., Mo. In einer grauen thonigen Masse wurden mehrere Stücke metallischen Eisens gefunden, während in unmittelbarer Nähe in der nämlichen Tiefe Kohle 18 Zoll mächtig nachgewiesen wurde. Der Thonschiefer enthielt 79,32% Kiesels. und 1,67% Eisen. Das Eisen, welches im übrigen sehr dem von Cameron ähnelte, befafs keine so deutliche Ablösung, infolge dessen war sein D. etwas höher (7,58—7,88). Analyse 2. — 3. Natürliches Eisen von Holden, Johnson Co., Mo. Das Eisen wurde, nachdem ein Kohlenflötz durchsunken wor-

den war, in einem festen, grauen Thonschiefer gefunden, welche 65,25% Kiesels. u. 3,63% Eisen enthielt. Frisch an die Luft gebracht, hatte das Eisen keine Rosthülle. D. 7,49. — Am irdischen Ursprung der angeführten drei Eisenvorkommnisse kann nicht gezweifelt werden, für ihre Entstehung infolge von Reduktionsprozessen ist ihr Auftreten in Kohlenformationen bezeichnend. Interessant ist das Fehlen des Nickels, welches im Meteoreisen stets zu finden ist.

	Fe	SiO_2	C	P	Summe
1.	99,16	0,37	0,065	0,207	99,802
2.	99,39	0,31	unbest.	0,13	—
3.	97,10	1,65	unbest.	0,176	—

(Amer. J. Science SILLIMAN [4.] 4. 99—104. 10/8. School of Mines, University of Missouri.) HAZARD.

S. L. Penfield und **H. W. Foote**, *Bixbyit, ein neues Mineral.* Das Mineral wurde spärlich südwestlich von Simpson, Utah, gefunden, seine Krystalle saſsen auf Topas, zersetztem Granat u. Rhyolith und waren augenscheinlich Prodd. der Thätigkeit von Fumarolen. Es krystallisiert regulär und bildet gewöhnlich Würfel mit durch (211) abgestumpften Ecken. Bruch unregelmäſsig mit Spuren von oktaedrischer Spaltbarkeit. Farbe: glänzend schwarz. Metallglanz. Schwarzer Strich. Härte 6—6,5. D. 4,945. Das Mineral schmilzt vor dem Lötrohr und ist in Salzs. unter Chlorentw. schwer l. Nach der unten angegebenen Analyse könnte die Zus. R_2O_3 sein, worin R = Fe, Mn und ein wenig Ti wäre, dann würde man aber rhomboedrische Krystallisation (entsprechend dem Hämatit u. Korund) erwarten, infolgedessen entscheiden sich die Vff. dafür, in dem Mineral ein Eisensalz der Mangans. H_2MnO_3 entsprechend dem Braunit $MnMnO_3$ zu sehen, und schreiben $FeO \cdot MnO_2$. Die dieser Annahme entsprechend abgeänderte Analyse ist unter 2. angegeben.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	FeO	MgO	MnO	O	Summe
1.	1,21	2,53	47,98	1,70	42,05	—	0,10	—	4,38	99,95
2.	1,21	2,53	—	1,71	41,65	43,17	0,10	0,40	9,18	99,95

(Am. J. Science, SILLIMAN [4.] 4. 105—8. 10/8.) HAZARD.

G. P. Czernik, *Über die Natur der Gase, ausgeschieden aus zwei Ceritmineralien des Kaukasus.* (Kurzes Referat s. S. 374.) Zur Absorption des N wurden Späne einer Legierung von Mg und Li benutzt. — Bei andauernder Einw. des elektrischen Funkens wird das Spektrum des Argons nicht verändert, jedoch laufen die Pt-Elektroden nach 72 Stunden stahlgrau, nach 96 Stunden tief dunkelblau an. — Das eine der untersuchten Minerale, ein titansaurer Cerit (Uranbeimengung = 0,03%) enthielt 1,1% an Gasen, im Verhältnis O = 4,8%, H = 3,6%, N u. Argon: 90,5%. — Das Freisetzen derselben wurde folgendermaſsen versucht: a. Erhitzen bis zur Rotglut ergab, unabhängig ob in vacuo oder CO_2, Ausbeute 0,1% Argon. — b. Einw. 25% H_2SO_4 bei 60° auf das feingepulverte Mineral setzt 0,26% Argon frei. — c. Beim Verschmelzen mit $KHSO_4$ wurden 0,4% Argon erzielt. Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs das Argon in dem Mineral als chemische Verb. enthalten ist. — Als Material zur zweiten Analyse diente eine Steinkohle aus den Gruben von Tkwibulsk, nahe Kutaïs. Die Asche derselben enthielt: (CeO, LaO, DiO) = 10%, SiO_2 = 18%, Al_2O_3 = 11%, $CaSO_4$ = 52%; Spuren von Fe, Mn, Mg, K, Na. Der Anteil an Mineralien der Ceritgruppe betrug: CeO = 38,6%, LaO = 37,1%, DiO = 23,4%. — Selbst nach Erhitzen der Asche bis zur Weiſsglut konnten derselben durch Verschmelzen mit $KHSO_4$ noch 1,1% Helium entzogen werden. Längere Einw. des elektrischen Funkens auf letzteres bewirkt ein Abschwächen der Linien 501 $\mu\mu$ und

319 $\mu\mu$; die Pt-Elektroden bedecken sich dabei mit einem rotbraunen Anlauf, der beim Erhitzen verschwindet. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 292—302. Festung Ivangorod. 5/2.) Pinkus.

Gino Turi, *Analysen einiger Serpentinvarietäten.* Die Serpentine stammen aus der Umgebung von Florenz u. bestehen aus weißsen u. grünen Teilen, die Vf. vor der Analyse trennt. Die Resultate der Analysen finden sich in der folgenden Tabelle:

Bestandteile in 100 Tln.	Mineral A.		Mineral B.		Mineral C.		Mineral D.	
	weifs	grün	weifs	grün	weifs	grün	weifs	grün
Wasser	13,40	12,65	13,70	12,80	13,02	12,06	12,85	11,70
Kieselsäure	42,00	39,55	42,80	43,87	41,04	42,56	40,92	42,12
Eisenoxydul	2,30	6,49	3,42	2,45	1,53	3,02	2,45	4,80
Eisenoxyd	5,75	7,86	5,09	10,75	4,60	8,34	4,32	7,05
Magnesia	36,40	32,53	33,94	29,36	39,03	33,60	39,05	33,15
Chromoxyd	—	—	—	—	—	0,20	—	0,28
	99,85	99,08	8,95	99,23	99,22	99,78	99,59	99,10

(Gaz. chim. ital. **27**. II. 82—86. 18/8. 20/5.) Fromm.

J. Hazard, *Der Königshainer Stockgranit.* Ein mittel- bis fast grobkörniges Gestein, welches wesentlich aus Quarz u. Feldspat, zurücktretend aus oft putzenförmig angehäuftem Glimmer besteht. An Feldspäten sind zugegen ein Mikroklinalbitperthit (1) und ein Albit (2), welche nebst einem aus dem Pegmatit stammenden Albit (3) von A. Becker analysiert wurden. In dem Granit finden sich Drusen mit: Äschinit, Albit, Anatas, Aphrosiderit, Axinit, Beryll, Chlorit, Diaspor, Epidot, Fergusonit, Fluorit, Gadolinit, Hämatit, Kassiterit, Magnetit, Meroxen, Mikroklin, Mikroklinalbitperthit, Molybdänglanz, Orangit, Psilomelan, Rauchquarz, Turmalin, Wolframit, Xenotim, Zinnwaldit, Zirkon und Malakon. Der Stockgranit hat den umgebenden, dynamometamorphisch veränderten Lausitzer Granit kontaktmetamorphisch beeinflufst, so dafs letzterer jetzt Wabenstruktur zeigt und aus Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Muskovit, Cordierit, Magnetit, Epidot, Apatit und Zirkon besteht. Auch ein Dioritgang scheint durch den nämlichen Granit in ein Aktinolithgestein zum Teil umgewandelt worden zu sein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.	Summe
1.	64,52	22,48	0,60	0,96	0,60	1,68	9,40	0,36	100,60
2.	64,06	18,83	0,52	—	—	12,88	3,07	0,50	99,86
3.	67,77	19,85	—	—	—	—	12,32	0,12	100,06.

(Geologische Spezialkarte des Königreichs Sachsen, Sektion Löbau-Reichenbach.) Hazard.

A. Michel-Levy, *Bestimmung der Feldspäte in Dünnschliffen.* Für jedes in einem Dünnschliff auftretende Feldspatgemisch giebt es eine Stellung (E), in welcher dasselbe zwischen gekreuzten Nicols gleichmäfsige Helligkeit zeigt. Dieselbe ist abhängig von den Auslöschungsschiefen beispielsweise des Anorthits und Albits des vorliegenden Schnittes und von den für diesen vorhandenen Beträgen der Doppelbrechung. Die Winkel von E mit der Trace (010) ordnen sich auf der Projektion in ein System von Kurven, welche einerseits in zwei Punkten zusammenlaufen, in denen E mit der Auslöschungsrichtung zusammenfällt, wodurch Unbestimmtheit von E entsteht, andererseits in dem Projektionspunkt (010). Die praktische Anwendung dieser Kurven ermöglicht die sichere Unterscheidung der Plagioklase der Reihe Albit-

Oligoklas von denen der Reihe Oligoklas-Andesin. Am schärfsten ist die Unterscheidung möglich in Schnitten der symmetrischen Zone senkrecht (010) und in Schnitten senkrecht α. Die für die Bestimmung in Betracht kommenden Gröfsen sind auf einer Reihe von Tafeln in Kurven dargestellt, deren Abscissen den Anorthitgehalt repräsentieren. (Étude sur la détermination des Feldspats dans les plaques minces [II]. Mit 13 farbigen Tafeln. Paris 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 14—16. Ref. Becke.) Hazard.

B. Frosterus, *Über einen neuen Kugelgranit von Kangasniemi in Finnland.* Etwa 20 cm Durchmesser erreichende ellipsoidische oder sphäroidische „Kugeln“ liegen dicht bei einander oder, sich unter Abplattung berührend, in einem nur als Geschiebe angetroffenen Granit. Ihr biotitreicher, streifiger, länglicher, oft auch scharfkantig unregelmäfsiger Kern erinnert an Gneifseinschlüsse. Um ihn herum liegt eine pegmatitartig struierte Zone, die ohne scharfe Grenzen in ein feinkörnig granitisches Gemenge mit Andeutungen von zentrischer Struktur übergeht. In dem dunklen Kern der Kugeln (I.) sind Biotit, Feldspat und Quarz Haupt-; Erze, Zirkon, Apatit, Titanit, Chlorit und Epidot accessorische Gemengteile. Nach der Struktur und der abgerundeten Form der Zirkone sind die Einschlüsse gneifsartig, weisen aber viele Spuren der Kontaktmetamorphose auf und sind teilweise in granitische Gesteine umgewandelt worden. Die zweite Zone des Kernes (II.) besteht aus grofsen Andesinen, jüngeren klareren Oligoklasen, beide bisweilen von wasserhellem Mikroklin teilweise verdrängt, und aus Quarz als Füllmasse. Dieser letztere umschliefst öfter Biotite, die denen des innersten Kernes gleichen, sowie rundliche Zirkone. Diese Zone geht allmählich in eine dritte (III.) über, welche dieselbe Zus., aber feineres Korn und schwach konzentrisch-radiales Gefüge besitzt. Letzteres wird durch die radiale Anordnung der Biotite und durch die Streckung der Plagioklase hervorgerufen. Die zweite und dritte Zone betrachtet Vf. als Mischungsprodd. der aufgelösten u. der noch festen Bestandteile des Einschlusses und des Granitmagmas. Was die Hüllen um diese Kernzonen anlangt, so unterscheiden sich deren innerste strukturell von letzteren, indem durch die tangentiale Anordnung der Biotite die konzentrische Struktur sehr deutlich wird, ferner fehlen nun die Zirkone. In den äufseren Hüllen beginnen Orthoklase und Mikrokline vorzuherrschen, so dafs Übergänge in die folgende Mikroklinzone (IV.) entstehen. Diese besteht fast ganz aus von Quarz und auch Orthoklas durchtränktem Mikroklin. Biotit ist sehr spärlich, dagegen treten hier oft mehrere graue, plagioklasreiche Hüllen auf, welche stets auch die äufserste graue Zone (V.) bilden. In derselben tritt gegenüber dem Andesin saurer Plagioklas und Quarz hervor, so dafs sich die Zus. der normal granitischen nähert. Das Muttergestein (VI.) der Kugeln ist bei normal granitischer Struktur ein Gemenge von gleich viel Orthoklas und Mikroklin mit Pegmatitadern u. basischeren biotitreichen Schlieren, in dem der Zirkon scharfe Krystalle bildet, und dessen verschiedene Strukturmodifikationen sowohl unter sich, wie mit den Einschlüssen innig verflöfst sind. Die chemische Unters. bestätigt, dafs vom Zentrum ab die Feldspäte stetig saurer werden. Was die Genese anlangt, so wurden die Einschlüsse teilweise resorbiert, um sie herum entstanden gesättigte Höfe von granitischem Magma, in denen Diffusion der gel. Substanzen stattfand, so dafs bei der Festwerdung Zonen mit allmählich zunehmender Acidität sich bilden konnten. Konzentrische Strukturen um Einschlüsse herum dürften zu den normalen Erscheinungen zu rechnen sein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
1.	64,83	13,82	6,82	0,31	4,40	4,60	4,90	0,53	100,21
2.	61,64	19,69	3,68	0,53	6,43	0,75	4,88	0,55	98,15
3.	72,92	13,07	2,73	0,23	5,83	0,51	3,20	0,61	99,10

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
4.	74,8	13,4	—	0,3	1,3	9,7	0,9	0,3	100,7
5.	75,67	11,53	1,52	0,20	2,79	1,82	3,67	0,32	97,52
6.	70,46	11,16	4,92	1,23	2,34	4,31	2,88	0,62	97,92.

(Bulletin de la Commission géologique de la Finlande Nr. 4. 1896. Helsingfors; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 57—60. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

C. **Riva**, *Die altvulkanischen Gesteine der Adamellogruppe.* Die beschriebenen 140 Gänge gehören zu den Dioriten, Porphyriten, Diabasen und Diabasporphyriten und durchsetzen teils den Tonalit, teils die Sedimentärgesteine. Aufserdem kommen Quarzporphyrlager u. Tuffe vor. Der mikrokrystalline Quarzporphyr von der Malga Serra Caprile (Val Caffaro) hat die Zus. 1. — Die gangförmigen Gesteine im allgemeinen enthalten leistenförmige Plagioklase als Einsprenglinge und in der Grundm.; im Kontakt mit Tonalit findet sich in Diabasen und Porphyriten ein allotriomorpher Plagioklas voll Hornblendeeinschlüsse. Orthoklas in Körnern oder kleinen Tafeln ist nicht selten. Von der verschieden gefärbten Hornblende tritt noch eine faserige, uralitische Varietät auf, die in der Kontaktzone zu von Biotit begleitetem Strahlstein wird. Der Augit ist in der Regel gemeiner Augit. Biotit ist in den Dioriten reichlich vorhanden und in der Kontaktzone wohl vielfach Umwandlungsprod. Quarz ist wesentlich auf die Diorite beschränkt und oft von einem Kranze von Hornblendenadeln umgeben (echte Porphyrite). Granat ist ziemlich verbreitet, vielfach doppeltbrechend, Titanit seltener, Turmalin fehlt. — Der normale, augitführende Hornblendeporphyrit von Zassa wird am Salbande zu aphanitischem Dioritporphyrit. Sein Uralit soll nicht aus dem spärlichen Augit, sondern aus der braunen Hornblende hervorgegangen sein. Zu den quarzfreien Porphyriten und Dioritporphyriten ist der in Schiefern aufsetzende Gang der mittleren Val Maja zu rechnen, mit der Zus. 2., in dessen Salbändern die Hornblendeeinsprenglinge fehlen, während unregelmäfsige oder prismatische Hohlräume des Inneren von strahligem, sekundärem Epidot ausgekleidet und von einem Saume von Hornblendenadeln umgeben sind. Von den Porphyriten der Kontaktzone, welche durch parallele Lagerung der Glimmerblätter schieferig sind und einen lichtgrünen, faserigen, meist mit sekundärem Biotit vergesellschafteten Augit enthalten, hat das Vorkommnis der Val Maja die Zus. 3. Seine Hornblende ist strahlsteinartig und bildet strahlig struierte Flasern mit eingestreuten Glimmerschuppen. Auch unter den Glimmerdioritporphyriten u. Glimmerporphyriten finden sich solche mit u. ohne Quarz, ein quarzreicher vom Monte Colmo hatte die Zus. 4., seine gröfseren Quarze sind zertrümmert, die Biotite zerbrochen oder ausgefranst. — Der biotitführende, zum Teil uralitisierte Diabas bei Galleno hatte die Zus. 5. — Bei einer Reihe von sehr stark umgewandelten Gesteinen des Passo Ignaza bleibt es zweifelhaft, ob ursprünglich Diabase vorgelegen haben, und demnach der vorhandene Amphibol nur sekundär ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O (bez. Glühv.)	Summe
1.	71,10	15,92	3,17	0,34	0,88	Sp.	6,11	3,17	0,45	0,11	101,25
2.	51,80	19,05	11,86	1,52	8,10	3,53	0,99	3,23	—	0,17	101,15
3.	53,71	25,51	7,19	1,74	4,60	1,24	1,15	4,50	—	0,20	99,84
4.	63,62	17,72	3,24	3,40	4,83	1,49	1,99	2,29	—	1,09	99,67
5.	45,98	19,93	8,62	6,04	6,29	5,46	1,29	3,41	—	2,40	99,42.

(Mem. Ist. Lomb. di sc. e lett. **17.** 159—227. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 62—65. Ref. DEECKE.) HAZARD.

C. **Riva**, *Über einen Gang von Quarzglimmerdiorit bei Rino (Val Cammonica).* Das Gestein enthält Oligoklas, daneben etwas Orthoklas, braunen Glimmer, Quarz mit Trichiten und Titanit, es ist hornblendefrei. In den benachbarten Phylliten zeigen sich Kontakterscheinungen, indem dieselben unmittelbar am Diorit durch viel neugebildeten Biotit dunkler sind und reichlich Andalusit, Staurolith und Cordierit führen, weiter verbreitet sind Muskovit, Turmalin und Granat. Indem sich Biotitblättchen um Ilmenitkörnchen legen, entstehen Knoten. Die Schieferung geht diesen gegenüber dem Feldspat an Quarz reichen Phylliten nirgends verloren. In den unveränderten Phylliten fehlt der Biotit, dafür herrscht der in den Biotitandalusitfelsen seltene Chlorit. Der Diorit hat die Zus. 1., unter 2. sind die Resultate einer vom Vf. ausgeführten Analyse des ähnlichen von Salomon beschriebenen Gesteins der Valle Moja wiedergegeben.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO
1.	65,73	16,20	2,66	1,68	3,12	1,28
2.	66,75	15,90	3,73	1,84	3,11	1,23

	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	1,89	4,12	1,47	98,15
2.	1,98	3,38	1,22	99,14.

(Atti Soc. Ital. Science natur. **36**. 1—21. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 65 bis 66. Ref. Deecke.) Hazard.

A. C. **Lawson**, *Die Malignite vom Poobahsee.* Am Poobahsee, Ontario, Canada, tritt in archäischen Glimmerschiefern ein eigentümliches Intrusivgestein auf, welches Vf. nach dem Hauptfluſs der Gegend Malignit nennt. Es lassen sich in dem Lakkolith drei Spaltungsprodd. ein und desselben Magmas unterscheiden, die alle holokrystallin, ausgesprochen basisch und reich an Alkalien u. Kalk, sowie relativ reich auch an Magnesia und Eisensilikat sind. Alle Varietäten sind orthoklasreich und quarzfrei. Unter den basischen Gemengteilen waltet Ägirinaugit vor, manchmal auch eine Natronhornblende, während Biotit mehr zurücktritt. Vf. unterscheidet: Nephelinpyroxenmalignit, Granatpyroxenmalignit und Amphibolmalignit. Der Nephelinpyroxenmalignit besteht zu gleichen Teilen aus hellen und dunklen Gemengteilen, erstere sind: Orthoklas, Nephelin, Apatit; letztere: Pyroxen, Biotit und spärlich Titanit. In die groſsen, ganz unregelmäſsigen Orthoklase sind die übrigen Gemengteile poikilitisch eingewachsen, so daſs sie die jüngsten Bestandteile darstellen. Kein Gemengteil scheint in zwei Generationen auskrystallisiert zu sein. Der Pyroxen ist ein Ägirinaugit. Lokal entsteht durch Parallellagerung der Orthoklase eine gneiſsartige Struktur. — In dem Granatpyroxenmalignit waltet der Orthoklas stark vor, die Zwischenmasse zwischen seinen Tafeln wird durch ein ziemlich feinkörniges, hypidiomorphes, holokrystallines Gemenge von Ägirinaugit, Melanit, Biotit, Titanit, Apatit und spärlichem Orthoklas gebildet. Die Orthoklase sind Mikroperthite. Albit bildet hin u. wieder selbständige Körner. Die groſsen Orthoklase fehlen auch lokal. — Der Amphibolmalignit ähnelt der vorigen Varietät, hat aber etwas kleinere und weniger regelmäſsige Feldspäte. Melanit fehlt ganz, Ägirinaugit ist untergeordnet und mit dem Amphibol verwachsen. — Die Beziehungen der drei Gesteinsarten zu einander sind nicht sicher festzustellen, doch scheint das Nephelingestein die jüngste Erstarrungsform des Magmas zu sein. Aus den Analysen 1. von Nephelinpyroxenmalignit, 2. von Granatpyroxenmalignit, 3. der Randfacies desselben und 4. von Amphibolmalignit ergiebt sich die Berechtigung zu einer besonderen Benennung. Im übrigen stimmen die Gesteine chemisch gut überein und ähneln recenten Leucitlaven des Vesuvs.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O
1.	47,85	13,24	2,74	2,65	14,36	5,68	3,72
2.	51,88	14,13	6,45	0,94	10,81	3,44	6,72
3.	48,86	17,40	7,67	0,48	—	—	8,13
4.	51,38	15,88	1,48	4,37	8,62	4,43	7,57

	K_2O	TiO_2	P_2O_5	H_2O	D.
1.	5,25	—	2,42	2,74	2,879
2.	4,57	0,33	0,96	0,18	2,88
3.	2,81	—	—	—	2,93
4.	4,20	0,12	0,98	0,42	—

(Univ. of Calif. Bull. of the Department of Geology **1**. 337—62. 1896; Jahrb. für Mineral. **1897**. II. 73—75. Ref. KLEMM.) HAZARD.

G. P. Merrill, *Zersetzung und Verwitterung des Diabases von Medford, Massachusetts.* Die Bauschanalyse des möglichst frischen, mit SS. aber schon brausenden Gesteins ergab die Zahlen unter 1., des zersetzten die unter 2. 1a. u. 2a. sind die in HCl u. Na_2CO_3 löslichen Teile, der feinste Schlamm hatte die Zus. unter 3. (a. in HCl lösl., b. darin unlösl. Teil, c. Summe von a. und b.). Daraus ist ersichtlich, dafs bei der Desintegration zugleich eine teilweise Entfernung der in HCl u. Na_2CO_3 lösl. Bestandteile stattgefunden hat, ferner ergiebt sich aus 3a—c., wo der unl. Bestandteil aus unzersetztem Feldspat, Kalk-, Eisen- u. Magnesiasilikaten besteht, dafs eine aufserordentlich weitgehende Zerkleinerung ohne vollständige Zers. durch blofse Verwitterung (Wirkung von W. u. Temperaturwechsel) vor sich gehen kann. Nimmt man (nicht ganz richtig!) an, dafs die Thonerdemenge bei der Verwitterung konstant geblieben ist, so erhält man, auf 100 berechnet, für den frischen Diabas die Zahlen 4., für den zersetzten die unter 5. und an Verlustprozenten für das ganze Gestein die unter 6., für die einzelnen Gemengteile die unter 7. Danach sind also Kalk u. Kali (die Zahlen für Mn und P_2O_5 sind unsicher) am löslichsten. Da auf dem zersetzten Ganggestein noch Gletscherschrammen zu sehen sind, wird die Zers. bis zur gegenwärtigen Tiefe (30—50 Fufs) in postglacialer Zeit erfolgt sein. Dieser hohe Betrag erklärt sich aus der grobkörnigen Natur des Gesteins und der seiner Neubildungsprodd. (solche von Epidot und Quarz wirken verlangsamend). Im übrigen braucht nach Vf. die Verwitterung in höheren Breiten nicht langsamer vor sich gehen, als in niederen. Fallender Schnee dürfte der Luft mehr Gase entziehen und bei seinem langsamen Schmelzen für die Verwitterung besser ausgenutzt werden, als rasch herabstürzende Regenmassen. Die Bewaldung dürfe die Verwitterung eher verlangsamen als beschleunigen, da die Vegetation der Luft die Kohlens., dem Boden das W. raube. In waldigen Gebieten scheine die Verwitterung stärker zu sein, weil die zersetzten Massen vor Erosion besser geschützt seien. Eher sei ein Unterschied in der Art der Verwitterung in trockenen oder in sehr kalten u. in feuchten Gegenden zu erwarten. In ersteren werde wegen der gröfseren Temperaturschwankungen des Bodens die Desintegration der Zersetzung voraneilen, während in letzteren jeder Desintegration die völlige Zersetzung so schnell folge, dafs erstere für sich kaum zu beobachten sei.

	SiO_2 in HCl	SiO_2 in Na_2CO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO
1.	47,28 (zus.)		20,22	3,66	8,89	7,09
1a.	1,19	9,66	4,74	10,91 (zus.)		3,09
2.	44,44 (zus.)		23,19	12,70 (zus.)		6,03

	SiO_2 in HCl	SiO_2 in Na_2CO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO
2a.	0,85	8,65	4,86	10,00		1,50
3a.	0,47	22,63	21,98	12,83		3,32
3b.	13,51			5,88		0,12
3c.	36,61			40,68		3,44
4.	47,01		20,11	3,63	8,83	7,06
5.	44,51		23,24	12,71		6,04
6.	8,48		—	2,42		1,83
7.	81,97		100,00	81,90		74,11

	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Glühverlust	Summe
1.	3,17	0,77	2,16	3,94	0,68	2,73	100,59
1a.	2,20	—	1,21	0,50	—	2,73	36,23
2.	2,82	0,52	1,75	3,93	0,70	3,73	99,81
2a.	1,84	—	0,68	0,17	—	3,73	32,28
3a.	3,23	—	1,30	0,90	—	10,86	77,52
3b.	0,79	—	0,52	1,24	—	0,11	22,17
3c.	4,02	—	1,82	2,14	—	10,97	99,68
4.	3,15	0,77	2,14	3,91	0,68	2,71	100,00
5.	2,85	0,52	1,75	3,94	0,70	3,74	100,00
6.	0,68	0,32	0,62	0,50	0,08	0,53[1])	14,93
7.	78,30	58,43	70,85	87,17	88,61	100,00[1])	—

[1]) Nicht Verlust, sondern Zuwachs an W., entsprechend 119,49 % anstatt 100,00 % in Kolonne 7.

(Bulletin of the Geological Society of America **7**. 349—62. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 76—78. Ref. Mügge.) Hazard.

J. C. Branner, *Die Gesteinszersetzung in Brasilien.* Die brasilianischen Gesteine südlich vom Äquator weisen eine aufserordentlich tief gehende Zers. auf, dieselbe reicht bis 100, stellenweise bis 400 Fufs Tiefe. Es gilt dies namentlich für die Granite u. Gneifse, weniger für die cretaceischen und tertiären Gebiete. Bergschlüpfe sind häufig, dagegen bilden sich wegen der raschen Zers. kaum Schutthalden. Besonders charakteristisch für die Verwitterung ist eine Abblätterung der krystallinen Gesteine, infolge deren rundliche Blöcke, zuckerhut- oder kuppelförmige Gipfel entstehen, deren Oberflächen oft durch das flutende W. geriffelt erscheinen. Die Verwitterung ist zum Teil chemischer, zum Teil mechanischer Natur. Pflanzen u. Tiere (Wurzeln und Graben der Ameisen) sind von geringer Bedeutung, da sie nicht tief genug gehen. Beträchtlich sind die Wirkungen der Temperaturschwankungen (bis 100° F. an einem Tage). Die ungleichen Ausdehnungen und Zusammenziehungen der Gemengteile bewirken den Zerfall der oberflächlichen Schichten. Sie werden durch chemische Veränderungen und damit Hand in Hand gehende Volumvermehrungen, die beim Diorit auf $^1/_{10}$ geschätzt werden, unterstützt. Die Temperaturschwankungen wirken nicht sehr in die Tiefe, so würde sich eine Gneifsplatte von 300 Fufs Länge an der Oberfläche täglich um 1,854 Zoll ausdehnen, in 3, 6, 9, 12 und 15 Fufs Tiefe dagegen nur noch um 0,27, 0,18, 0,126, 0,09, bez. 0,072 Zoll. Am stärksten werden durch die Temperaturschwankungen natürlich die Ecken u. Kanten angegriffen, dieselben werden gerundet, u. die entstehenden Ablösungsflächen bieten dem W. Wege nach der Tiefe. Bei den chemischen Wirkungen kommen die grofsen Mengen der von Pflanzen und Tieren gelieferten SS. in Betracht, ferner die hohe

Temperatur des W., das gröfstenteils während der heifsen Jahreszeit auf erhitzte Gesteine fällt. Die organischen SS. rühren zum Teil von Ameisen und Termiten her, welche grofse Mengen von Vegetabilien in ihre oft mehrere hundert Fufs langen und 12 Fufs tiefen Bauten schleppen, der gröfsere Teil aber entsteht bei der Verwesung der äufserst üppigen Vegetation. Selbst auf Felsen siedeln sich Flechten, Lebermoose, Epiphyten an, die wenig Schutz gegen mechanische Zerstörung bieten, dagegen das Gestein durch SS. angreifen, und dadurch, dafs sie die Oberfläche dunkel färben, am Tage die Erhitzung, und dadurch, dafs sie die Oberfläche feucht erhalten, bei Nacht die Ausstrahlung vermehren. An die Wirkung der Bakterien auf Gesteine, sowie an die der mit dem Regen dem Boden zugeführten Kohlens. glaubt Vf. nicht recht, bez. hält sie für unbedeutend, dagegen soll der Betrag der aus der Luft stammenden Salpeters. wegen der grofsen Regenmenge und dem höheren Gehalt der tropischen Luft daran erheblich gröfser sein, als in gemäfsigten Breiten. Die Konzentration der heftigen Regenfälle auf die heifse Jahreszeit und das tiefe Aufklaffen des Bodens während der trockenen, wodurch das Eindringen der Vegetabilien und des W. erleichtert wird, verstärkt noch die zersetzenden u. erotierenden Wirkungen. (Bulletin of the Geological Society of America **7**. 255—314. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 79—80. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Die Gesteine des Sulitelmagebietes und deren Tektonik.* An eruptiven Gesteinen sind in dem Gebiet vorhanden: 1. *Massiger Olivingabbro* der Sulitelmagipfel und dessen mehr oder minder schieferige Umwandlungsprodukte: Gabbroschiefer und Saussuritgabbro. Analyse 1. von frischem Olivingabbro vom Stortoppen-Sulitelmagipfel, 2. von Gabbro mit in Hornblende umgewandeltem Diallag oder Olivin. — 2. *Dioritporphyrische Gesteine* treten im Schiefergebiet und auch im Gabbro in Form von Lagergängen mit porphyrischem Amphybol, Orthoklas und Plagioklas auf. — 3. *Granitische, zum Teil aplitische Gesteine* bilden im Gabbro Gänge und Schlieren unter Verhältnissen, nach denen sich ein basisches und saures Magma ungefähr gleichzeitig in magmatischem Zustande befunden haben müssen.

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	48,57	0,21	Spur	18,48	0,67	6,21	0,07	12,23
2.	49,23	0,26	Spur	17,47	1,32	5,76	0,08	12,20

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	9,56	0,30	3,22	0,81	100,33
2.	9,13	0,31	2,97	2,00	100,73.

(Geologiska Föreningeni; Stockholm Förhandlingar **18**. 346. 1895; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 89—90. Ref. KALKOWSKY.) HAZARD.

H. Sahlbom, *Analysen einiger Ganggesteine aus dem Nephelinsyenitgebiet der Insel Alnö.* 1. *Nephelinit* von S. Berge. Dunkelgraugrüner, fast aphanitischer, splitterig brechender, meterbreiter Gang im Gneifs. Grundmasse: stark zersetzter Nephelin mit einem Filzgewebe von kleinen Ägirinnädelchen. Spärliche Einsprenglinge von Ägirin oder vielmehr Ägirinaugit in langgezogenen Prismen. Apatit und Erze nur in vereinzelten Körnchen. Die Analyse macht die Zus. aus 23,2% Ägirin und Ägirinaugit, 63,1% Natrolith u. 8,7% Nephelin wahrscheinlich. — 2. *Monchiquit* von S. Berge von TÖRNEBOHM 1882 als Nephelinit beschrieben. Dunkelgraues, dichtes Gestein mit zahlreichen Augiteinsprenglingen. Die aus Nephelin (oder vielleicht Analcim?) bestehende Basis ist mit Pyroxennädelchen durchspickt u. mit fein verteiltem Kalkspat reichlich gemengt. Titanit, Apatit, Eisenkies sind spärlich, grofse, prismatische Augite aber als Einsprenglinge vorhanden. — 3. *Ijolithporphyr* von Ås bildet einen 4 cm breiten Gang im Kalkstein. Grauschwarz, feinkörnig mit einge-

streuten Pyroxenprismen. U. Mikr. sieht man eine feinkörnige M. von Nephelin, Pyroxen und Melanit nebst etwas Eisenkies u. Apatit. Reichlichere Einsprenglinge von Melanit und Pyroxen als von Nephelin. Die Analyse läſst auf 30,4% Melanit, 30,5% Ägirin und Ägirinaugit, 35% Nephelin, etwas Apatit und Eisenkies schlieſsen. — 4. *Alnöit* (Melilithbasalt) von Norrwik ist genetisch mit vortertiärem Nephelinsyenit verbunden, darf also nicht als Melilithbasalt erklärt werden. Dicht, graugrün, mit dunkleren Flecken von Olivin, aber ohne die Biotite und Anomite des typischen Alnöits. Die Grundmasse besteht aus Calcit mit kleinen Melilithleistchen und spärlichen braunen Glimmerblättchen. Daneben kommen Magnetit und Perowskit reichlich vor. Apatit und Olivin bilden zahlreiche Einsprenglinge. Die Analyse ergab kein Chrom u. nähert sich mehr der des Melilithbasaltes von Devin bei Wartenberg als der des typischen von Berwerth untersuchten Alnöits. — Von den aufgeführten Gesteinen hat sich nur für das vierte keinerlei chemischer Zusammenhang mit basischen Tiefengesteinen der Gegend nachweisen lassen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O
1.	49,07	0,64	19,46	2,30	3,50	0,38	3,82	0,60	4,39
2.	42,57	2,50	15,90	2,10	6,85	0,79	10,55	3,18	3,88
3.	42,02	2,36	12,05	7,93	5,06	0,96	17,01	2,18	3,15
4.	29,25	2,54	8,80	3,92	5,42	Spur	17,86	17,66	2,45

	Na_2O	H_2O	CO_2	P_2O_5	S	F	O für S bez. F_2	Summe
1.	9,25	5,99	Spur	Spur	—	—	—	99,40
2.	4,71	2,00	4,87	Spur	Spur	—	—	99,90
3.	4,95	0,67	—	1,66	0,54	—	0,34	100,20
4.	0,77	2,61	6,00	2,86	Spur	0,25	0,10	100,19.

(Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 97—101. Stockholm.) Hazard.

E. Cohen, *Der Meteorit von Laborel.* Der Stein von Laborel, Dep. Drôme, gefallen am 14. Juni 1871, gehört zu den intermediären Chondriten (Březina). Olivinchondren mit wenig Glas herrschen vor, daneben sieht man noch reichlich solche aus Enstatit, spärlicher sind die, welche aus beiden Mineralien bestehen, und selten die aus Plagioklas oder monoklinem Augit. Die Grundm. besteht aus denselben Mineralien, Nickeleisen, Schwefeleisen und wahrscheinlich etwas Tridymit. (Annalen des k. k. Hofmuseums **11**. 31—38; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 42—43. Referent Linck.) Hazard.

E. Cohen, *Über den Meteoritenfall bei Madrid.* Der am 10. Febr. 1896 gefallene Stein ist nach dem Vf. ein chondrenarmer, weiſser, geaderter Chondrit, dessen Hauptgemengteile Olivin und rhombischer Pyroxen sind. Daneben ist Nickel- u. Schwefeleisen, sowie relativ reichlich Maskelynit vorhanden. Dieser ist vielfach schwach doppelbrechend mit felderartiger Teilung und hat D. 2,65—2,6. Er dürfte, wie auch Groth annimmt, kein umgeschmolzener Plagioklas, sondern ein selbständiges, leucitähnliches Mineral sein, das in gleicher Weise leicht doppelbrechend wird, wie der Leucit. Die gut entwickelten Chondren bestehen öfters aus gleich orientierten Olivinstäben, welche durch ein kleinkörniges Aggregat von Maskelynit und einigen Erzkörnchen verkittet sind. (Mitteilungen des naturw. Ver. f. Neu-Vorpommern und Rügen **28**. 1—6. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 43. Ref. Linck.) Hazard.

Analytische Chemie.

S. Langowoj, *Bestimmung des schädlichen Schwefels in Steinkohlen.* (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 344—46. — C. **97**. II. 433.) Pinkus.

L. de Jager, *Eine neue Methode zur Bestimmung freier Säure neben Phosphaten.* Vf.'s Verf. beruht zum Teil auf demselben Prinzip, wie H. Leo's Methode (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1889**. 451). In einer Lsg. können neben freier S. nur Monophosphate zugegen sein. Bei Gegenwart von Ca-Salzen mufs $Ca(H_2PO_4)_2$ vorhanden sein. Titriert man eine solche Lsg. mit Alkali und Phenolphtaleïn als Indikator, so tritt Rotfärbung ein, wenn die S. in neutrales Salz übergegangen ist, alles Ca als $Ca_3(PO_4)_2$ ausgefällt und daneben Dialkaliphosphat zugegen ist:

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O;$$
$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + 2NaCl;$$
$$3CaHPO_4 + 3NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + Na_3PO_4 + 3H_2O;$$
$$2Na_3PO_4 + CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl;$$

oder:

$$3CaHPO_4 + 2NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + Na_2HPO_4 + 2H_2O;$$
$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + 2NaCl \text{ etc.}$$

Sind xHCl und $y NaH_2PO_4$ zugegen, so braucht man zur Neutralisation $(x + y)$ NaOH, nach $CaCl_2$-Zusatz noch yNaOH: $(x + y - y) = x$HCl. — Ist dagegen Ca zugegen, so ist:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O;$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O;$$
$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 8NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + YNa_2HPO_4 + 8H_2O.$$

Zur gleichen Menge P_2O_5 in Form von $Ca(H_2PO_4)_2$ ist hiernach $1^1/_3$-mal so viel NaOH nötig, als für NaH_2PO_4.

Wenn zugegen sind: xHCl, $y NaH_2PO_4$ und $z Ca(H_2PO_4)_2$, so verbraucht man: $x + y + 2^2/_3 z = A$, nach $CaCl_2$-Zusatz noch $y + 1^1/_3 z = B$ an NaOH.

Titriert man statt mit NaOH mit $Ca(OH)_2$, so ändert sich die Sache:

$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O;$$
$$4NaH_2PO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2Na_2HPO_4 + 6H_2O;$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O.$$

Man verbraucht also: $x + 1^1/_2 y + 4z = C$, nach $CaCl_2$-Zusatz noch $^1/_2 y = D$. Hieraus folgt:

$$C - A = x + 1^1/_2 y + 4z - x - y - 2^2/_3 z = {}^1/_2 y + 1^1/_3 z;$$
$$C - 3(C - A) = x + 1^1/_2 y + 4z - (1^1/_2 y + 4z) = x;$$
$$x = 3A - 2C.$$

Fällt man Ca vorher mit Oxals. und titriert mit NaOH, so tritt Rotfärbung auf, wenn alles Phosphat in Diphosphat übergeführt ist; d. h., wenn a Oxals. zugefügt war, mit $(x + a + y + 2z)$NaOH $= E$. Nach $CaCl_2$-Zusatz braucht man weitere: $(y + 2z)$NaOH $= F$. — Das Verf. lehrt aber aufserdem den Gehalt an P_2O_5, Ca und Na, wenn die Erdalkalien als Ca, die Alkalien als Na berechnet werden.

Bei der Ausführung mufs die Fl. gekocht werden in unverd. Zustande. Fügt man zu einer neutralen, $Ca_3(PO_4)_2$ haltenden Fl. W. und Phenolphtaleïn, so wird die Fl. rot infolge einer Spaltung durch den Indikator, nicht infolge einer Dissociation, wie Courant annahm.

A u s f ü h r u n g: 1. Man titriert 10 ccm der Fl. mit $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg., erhitzt zum Sd. und titriert bis zur bleibenden Rotfärbung. — 2. Man fügt $CaCl_2$ hinzu u. titriert weiter. Eine zweite Probe wird z. B. mit 5 ccm $^1/_{10}$N.-Oxals. gekocht, titriert und ebenso nach $CaCl_2$-Zusatz. Es wird so viel $CaCl_2$ zugesetzt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Eventuell wiederholt man den Vers. mit $Ca(OH)_2$-Lsg. Giebt man eine gröfsere Menge Alkali hinzu und titriert mit S. zurück, so ist bei Benutzung von $Ca(OH)_2$-Lsg. zur Titrierung nur Oxals. zulässig, da sonst l. Ca-Salze

auf die Alkalisalze einwirken würden. Beim Titrieren mittels NaOH darf hingegen Oxals. nicht gebraucht werden, weil dadurch Ca ausgefällt und Ca-Phosphat in Na-Phosphat übergehen würde. — Das Verf. giebt bei Milch exakte Resultate, vielleicht auch bei Magensaft. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1897**. 593—96. 21/8. Stiens [Holland].)

HEFELMANN.

Anselmo Cavalli, *Nachweis des Nickels in Gegenwart von Kobalt.* Die Sulfide des Zn und Mn werden aus dem Nd. der vierten Gruppe mittels verd. HCl gelöst. Der Rückstand, welcher die Sulfide von Ni und Co enthalten kann, wird nach entsprechendem Kochen in Königsw. gel., die Lsg. wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig W. gelöst. Zu dieser Lsg. giebt man Nitroprussidnatriumlsg. (1 : 30), wodurch sowohl Ni als auch Co niedergeschlagen werden (bei grofser Verd. spätestens in 1 Stde., bei grofser Konz. sofort). Diesem Nd. entzieht NH_3 das Nickel, während der Kobaltnd. von NH_3 nicht angegriffen wird. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 95—96. 18/8. [30/4.] Novara.)

FROMM.

E. Pinerùa, *Verfahren zur Trennung des Nickels von Kobalt, des Nickels von Eisen und des Kobalts von Aluminium.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 56—58. — C. **97**. I. 1177.)

FROMM.

A. Soldaini und **E. Bertè**, *Über die Analyse des Citronenöls.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 25—34. — C. **97**. II. 227.)

FROMM.

Alonzo Englebert Taylor, *Beiträge zur Verwertung der Krüger-Wulff'schen Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn.* Vf. hat den Harn von Patienten, die an Leukämie (I. und III.) und Leukämia perniciosa (II.) litten, untersucht und dabei gefunden:

	Gesamt-N	Harnstoff-N	Harnstoff	Harnsäure-N
I.	20,413	16,478	35,310	0,748
II.	7,150	5,980	12,815	0,134
III.	18,060	14,490	31,05	0,300

	Harnsäure	Alloxurbasen-N nach KRÜGER-WULFF	Alloxurbasen daraus ber.	Alloxurbasen-N nach SALKOWSKI
I.	2,229	0,543	0,915	0,066
II.	0,402	0,0256	0,071	0,021
III.	0,900	0,213	0,587	0,040

	Alloxurbasen daraus berechnet	NH_3	P_2O_5	Neutralschwefelsäure
I.	0,183	0,748	3,110	0,495
II.	0,058	0,510	1,290	0,141
III.	0,110	0,711	2,110	0,524

	Präfor. Schwefels. (SO_4)	Ätherschwefels. (SO_4)	Gesamt-SO_4
I.	3,028	0,339	3,862
II.	1,221	0,704	2,066
III.	1,557	0,354	2,435

Die hohen Werte, die die nach KRÜGER-WULFF ausgeführten Bestimmungen im Falle I. ergaben, waren hauptsächlich durch einen Gehalt des Harnes an Nucleoalbuminen und Albumosen bedingt.

Durch Verss. am Harn des Patienten III. konnte Vf. ferner noch feststellen, dafs die durch das KRÜGER-WULFF'sche Verf. einerseits, durch das SALKOWSKI'sche Verf.

andererseits erhaltenen Differenzen hauptsächlich darauf zu beziehen waren, daſs der Kupferoxydulnd. nicht Xanthinkörpern angehörende N-Verbb. enthielt. Auch normaler Harn lieferte zu hohe Werte. Es wird vom Cu_2O-Nd. etwas Harn mechanisch zurückgehalten (vergl. SALKOWSKI, Dtsch. Mediz. Wchschr. **23**. Nr. 14; C. **96**. II. 1076), selbst wenn das Auswaschen sehr gründlich geschieht. Der N-Gehalt wird aber nach zweifacher Fällung mit Kupferoxydul dem nach dem Silberverf. erhaltenen fast gleich. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **18**. 873—78. 28/8. Philadelphia.) PROSKAUER.

B. Haas, *Ein weiterer Beitrag zur Weinanalyse.* Vor Kurzem zeigte S. WEINWURM, daſs die österreichische Vorschrift zur Prüfung auf unreinen Stärkezucker nicht für alle Fälle ausreichend ist. Nach dieser Vorschrift ist eine Prüfung auf Dextrin und die unvergärbaren Bestandteile des Stärkezuckers nur dann bei einem nicht süſsen Weine vorzunehmen, wenn die Drehung mehr als +0,3° Wild beträgt. Vf. teilt nun einen Fall mit, bei dem ein Wein weder nach der österreichischen, noch nach der deutschen Vorschrift eines Zusatzes von unreinem Stärkezucker verdächtig erschien und trotzdem einen solchen erfahren hatte. Der betreffende Wein ergab Gramme in 1 l:

Alkohol	Extrakt	Freie SS.	Weinstein	Freie Weins.	Essigs.	Zucker	Glycerin
76,2	21,6	8,6	2,3	0,68	0,35	Spur	7,2

Asche	N_2O_5	Salicyls.	Drehung ° Wild (200 mm)
1,48	—	—	+0,2.

Nach der nur im Verdachtsfalle vorgeschriebenen Prüfung mit K-Acetat und A. ergab sich eine Drehung von +1,6° Wild, obwohl der Wein nur Spuren Zucker (<0,1 g in 100 ccm) und eine Drehung von <+0,3° Wild zeigte. Das Gesamtbild der Analyse lieferte hier die Verdachtsmomente, nicht die Angaben der Vorschriften. Vf. empfiehlt, derlei Vorschriften nur als Direktiven zu benutzen, sich aber von jeder schablonenhaften Beurteilung fernzuhalten. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11**. 249—50. 8/8. Klosterneuburg. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Karl Boettinger, *Zur Glycerinbestimmung im Wein.* Das vom Vf. benutzte Verf. besteht in der Umwandlung des Glycerins in seine Acetverb. nach dem vom Vf. (LIEBIG's Ann. **263**. 359) beschriebenen Verf. unter Verwendung von Kaliumbisulfat, das durch Entwässern von saurem Kaliumsulfat gewonnen wird, und Essigsäureanhydrid.

Ausführung: In ein kleines, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Fläschchen mit weitem Hals von ca. 10 g Gewicht und 7,5 ccm Kapazität wird 1 g Bisulfat scharf eingewogen, darauf die zu untersuchende Substanz auf das Bisulfat geträufelt und wieder gewogen. Hierauf fügt man 1—1,5 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, verschlieſst das Kölbchen, schüttelt den Inhalt vorsichtig durcheinander und erhitzt 2 Stdn. im Wassertrockenschrank. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Acetylierung beendet. Man versetzt das Prod. zunächst mit ein paar Tropfen absolutem A., wartet dann einige Minuten, giebt mehrere Kubikzentimeter Ä. hinzu und rührt gut um. Die äth. Lsg. wird durch ein kleines Filter gegossen, das Salz wiederholt mit Ä. durchgearbeitet und der abgeschnittene Rand des Filters zuletzt im Filter selbst ausgewaschen. Das äth. Filtrat, 25—30 ccm, wird im tarierten Becherglase gesammelt, verdunstet und dann 4 Stdn. lang bei genau 105° getrocknet. Er hinterbleibt ein gelbes, in W. unl. Öl. — Vorstehendes Verf. wandte Vf. auf das sogen. analytische Weinglycerin und auf das zu dessen Gewinnung verwendete Extrakt an, das auf bekannte Weise aus gekalktem 1896er Weiſswein isoliert worden war. In einer ersten Versuchsreihe ergab sich, daſs im Mittel aus 12 Verss. 48,3% des gesamten alkoh.

Extraktes in dem A.-Ä.-Gemisch l. blieben u. als sogen. Weinglycerin anzusprechen waren. Das Extrakt wurde nun acetyliert. Im Mittel ergaben 100 Extrakt 92,7 Acetverb. Darauf wurde das sogen. Weinglycerin acetyliert. 100 Tle. des letzteren lieferten im Mittel 134,4 Tle. Acetverb., während 100 Tle. reinen Glycerins 237 Tle. Acetverb. liefern. Unter der Voraussetzung, daſs die Rk. quantitativ verlaufen sei, berechnen sich in dem sogen. Weinglycerin 43,3 % nicht acetylierbare oder flüchtige Substanz. Es zeigte sich jedoch, daſs käufliches, durch Erhitzen auf 170° entwässertes Glycerin nur im Verhältnis 100 : 151,4 Triacetin liefert, also auch nicht die theoretische Menge, wenn auch mehr als das sogen. Weinglycerin. — Endlich ergab sich, daſs 100 Tle. des trockenen Weinextraktes im Mittel 51,3 Tle. Triacetin liefern. (Chem.-Ztg. **21**. 658—59. 21/8. Darmstadt.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Beiträge zur rationellen Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.* (Forts. von S. 647.) Vf. fordert, daſs bei der Unters. dieser Körper folgende Punkte beachtet werden: 1. Die Droge ist stets direkt zu untersuchen, nicht etwa nur ein Teil derselben. — 2. Alle Verff., die mit Zurücktitration arbeiten, bei denen also das Alkali gleichzeitig als Lösungs- u. Bindemittel dient, sind vorzuziehen. — 3. Die kalte Verseifung ist meist zuverlässiger. — 4. Jedes Harz ist bei Bestimmung der Säure-, Ester- oder Verseifungszahl individuell, nicht schablonenhaft zu behandeln. — 5. Säure- und Verseifungszahl sind in getrennten Verss. zu bestimmen. — 6. Alle Werte sind auf wasserhaltige, unveränderte Droge zu berechnen. — 7. Die Jodzahl hat nur untergeordneten, zuweilen negativen Wert. — 8. Bei allen Titrationen ist in möglichster Verdünnung zu arbeiten u. mit dem Wasserzusatz sehr vorsichtig zu verfahren, um Zerss. zu vermeiden. — 9. Die k. und fraktionierte Verseifung hat zu einer Verbesserung der Harzanalyse geführt. — 10. Alle quantitativen Verff. sind qualitativen Proben vorzuziehen. — 11. Nur säurehaltige Harze können lediglich Säurezahlen, die mit Estern nur Esterzahlen, die mit beiden Säure- und Esterzahlen liefern. Verseifungszahlen von esterfreien Harzen sind ebenso wertlos, als Säurezahlen von säurefreien Harzen. — 12. Für jede Droge ist das Untersuchungsverf. auf das genaueste festzulegen. — Im speziellen Teil bespricht Vf. unter A. Balsame (Copaivabalsam, Perubalsam, Tolubalsam), unter B. Harze (Benzoë, Kolophonium). (Schluſs folgt.) (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **4**. 215—18. 20/8. Helfenberg.) HEFELM.

Gr. Klopine, *Bestimmung von Phenol in den Seifen.* 10 g zerkleinerte Seife werden in einem $^1/_2$ l-Kolben mit einigen Bimssteinstücken und 200 ccm 5%iger Schwefels. zusammengebracht u. im Dampfstrome destilliert, bis ca. 200 ccm Destillat gewonnen sind. Man filtriert das letztere, um etwa mit übergegangene Fettss. zu trennen, wäscht das Filter bis zum Verschwinden der sauren Rk. aus, neutralisiert mit Soda u. schüttelt mit Ä., bis die wss. Lsg., von der äther. getrennt, nicht mehr die Ferrichloridrk. giebt. Nach dem Verdunsten des Ä. bleibt das Phenol im Rückstande, das man entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmen kann. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 165—66.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier**, Lyon, *Verfahren zur Trennung des Vanillins von m-Methoxysalicylaldehyd.* Die Trennung des Vanillins von m-Methoxysalicylaldehyd beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Cal-

cium-, Barium-, Strontium-, Magnesium- und Zinksalze. Das zu trennende Gemisch wird in Äther, Alkohol etc. gelöst und in Wasser einfliefsen gelassen, in welchem Calcium- oder Bariumoxyd durch ein Rührwerk in Suspension gehalten wird. Das Vanillin geht dabei in Lsg., während das betreffende Salz des m-Methoxysalicylaldehyds ungel. zurückbleibt. Durch Ansäuern und Extrahieren mit Ä. aus der Lsg. und dem Nd. erhält man die beiden Isomeren. Am besten eignen sich die Calciumsalze zur Trennung. (Patentbl. **18**. 459. DRP. 92795. 22/9. 96.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von acetsulfanilsaurem Natrium in reinem Zustand.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs bei der Acetylierung des sulfanilsauren Natriums mittels Eg. sich neben dem acetsulfanilsauren Natrium gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{NH_2 \atop SO_3Na} + CH_3COOH = C_6H_4{<}{NH \cdot COCH_3 \atop SO_3Na} + H_2O$$

geringe Mengen von freier Sulfanils. und essigsaurem Natrium bilden. Von diesen Prodd. wird nun das unreine acetsulfanilsaure Natrium dadurch befreit, dafs man es zunächst mit wenig h. W. behandelt, wobei die freie Sulfanils. ungel. bleibt. Aus der erkalteten wss. Lsg. wird das acetsulfanilsaure Natrium mit 98—99%ig. A. ausgefällt. Statt mit A. kann man auch die Fällung mit A. und nachherigem Zusatz von Ä. vornehmen; in diesem Falle ist es jedoch nötig, dem Reaktionsprod. vor dem Auflösen in W. durch Kochen mit Weingeist das essigsaure Natrium zu entziehen. Das reine acetsulfanilsaure Natrium ist eine in W. leicht, in A. schwer und in Ä. nicht l., weifse, mikrokrystallinische, hygroskopische M. Es soll als Antipyretikum verwendet werden und hat gegenüber dem Antifebrin den grofsen Vorteil, wasserlöslich zu sein und daher viel rascher zu wirken. (Patentbl. **18**. 459. DRP. 92796. 15/12. 96.)

Farbstoffe und Farben. **Karl Goldschmidt**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus Methylal und as-Methylphenylhydrazin.* Man l. as-Methylphenylhydrazin in Salzs., fügt langsam Methylal unter Kühlung mit Eiswasser hinzu und läfst bei Zimmertemperatur 24 Stdn. stehen. Die zuerst braungrün gefärbte Fl. scheidet nach dieser Zeit einen dicken Brei eines dunkelblaugrünen, krystallinischen Farbstoffes aus, welcher abgesaugt und mit verd. Salzs., W. und Ä. gewaschen wird. Der Farbstoff färbt Seide und Wolle aus saurem Bade u. tannierte Baumwolle grün an; besonders eignet er sich zum Färben von Wolle; er ist luft- u. lichtbeständig. (Patentbl. **18**. 431. DRP. 92470. 22/4. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffes aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin.* In dem Patente Nr. 88236 wurde gezeigt, dafs, wenn man α_1-α_4-Dinitronaphtalin mit Sulfit in Ggw. eines Reduktionsmittels (Traubenzucker) erhitzt, man einen wasserlösl. Farbstoff erhält, welcher ungebeizte Wolle in angesäuertem Bade in lebhaften violettblauen Tönen anfärbt. Auch andere Reduktionsmittel reagieren in ähnlicher Weise. Als besonders geeignet erwiesen sich: Schwefelnatrium, Milchzucker, Zinnoxydulnatron, Zinkstaub. (Patentbl. **18**. 431. DRP. 92471. 14/6. 96. — Zus.-Pat. zu 88236. 23/11. 95.; vergl. C. **96**. II. 1072.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines violettschwarzen bis schwarzen Farbstoffes aus einem Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin.* Bei Verwendung eines mit α_1-α_3-vermischten α_1-α_4-Dinitronaphtalins, bezw. von rohem, durch Nitrieren von Naphtalin erhaltenen Dinitronaphtalin an Stelle der reinen α_1-α_4-Verb. in dem Verf. des Hauptpatentes entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade violettschwarz bis schwarz anfärbt und namentlich im Wolldruck sehr schöne und echte schwarze Töne liefert. Der Gehalt des α_1-α_4-Dinitronaphtalins an α_1-α_3-Produkt kann in weiten Grenzen variieren. (Patentbl. **18**. 431. DRP. 92472. 18/8. 96. — II. Zus.-Pat. zu 88236. 23/11. 95.; vgl. vorst.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin.* Ersetzt man in dem

Verf. des Hauptpatentes Nr. 88 236 u. des Zusatzes Nr. 92 471 das dort angewendete α_1-α_4-Dinitronaphtalin durch α_1-α_3-Dinitronaphtalin, so erhält man einen Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle im saurem Bade in braunen Tönen anfärbt. (Patentbl. **18.** 431. DRP. 92 538. 20/8. 96. — III. Zus.-Pat. zu 88 236. 23/11. 95.; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe.* Zur Darst. von Leukoverbb. stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthrachinongruppe können statt der im Hauptpatent verwendeten Leukoverbb. von Oxyanthrachinonen auch die letzteren selbst zur Verwendung gelangen, indem sie unter gleichzeitigem Zusatz von geeigneten Reduktions- und Kondensationsmitteln mit aromatischen Aminen kondensiert werden. (Patentbl. **18.** 431. DRP. 92 591. 24/3. 96. — Zus.-Pat. zu 91 152. 24/3. 92.; vgl. C. **97.** I. 1190.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen mit α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfonsäure in Mittelstellung.* Die aus den Tetrazoverbb. der p-Diamine u. der m-Naphtylendiamin-β_3-sulfos. dargestellten einfachen und gemischten Disazofarbstoffe lassen sich durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lsg. diazotieren. Durch Einw. der so erhaltenen Tetrazo-, bezw. Diazoverbb. auf Amine, Phenole, bezw. deren Sulfo- und Carbonss. erhält man neue, sehr wertvolle Farbstoffe. Dieselben erzeugen auf der ungebeizten Baumwolle im alkal. Salzbade gelbbraune bis tiefbraune Nüancen. (Patentbl. **18.** 413. DRP. 92 654. 10/10. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Baumwolle direkt färbender sekundärer Disazofarbstoffe.* Das Verf. des Patentes 69 265 und seiner Zusätze, welches darin besteht, dafs man die Diazoverbb. der sogen. geschwefelten Kondensationsprodd. des p-Toluidins und m-Xylidins zunächst mit weiter diazotierbaren Amidoverbb. kuppelt und auf die so entstehenden Amidoazokörper nach dem Diazotieren α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfoss. einwirken läfst, wird dahin abgeändert, dafs man an Stelle der in diesen Patenten an zweiter Stelle benutzten weiter diazotierbaren Amidoprodd. hier die Amidonaphtolsulfoss.: 1. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfos. und 2. β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1-β_4-disulfos. verwendet.

Man gelangt so zu sekundären Disazofarbstoffen, die gleich denen des Hauptpatentes Baumwolle ohne Beize anfärben und dabei äufserst alkalibeständige und lichtechte Färbungen von rot- bis blauvioletter Nüance liefern. (Patentbl. **18.** 414. DRP. 92 708. 16/3. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 69 265. 20/12. 91.; vgl. C. **93.** II. 744. u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** Ref. 734 u. III. Zus.-Pat. 83 523, vgl. C. **96.** I. 288 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 1036.)

Berger & Wirth, Schönefeld b. Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Rufs aus Acetylen.* Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome, besonders Acetylen, werden für sich oder vermischt mit anderen zur Rufserzeugung geeigneten Gasen der Rufsbildung unterworfen. (Patentbl. **18.** 462. DRP. 92 801. 25/10. 96.)

Beizen, Appretieren. **C. H. Böhringer Sohn**, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Beizen mittels gewisser chromsaurer und milchsaurer Salze.* Die Gewebefasern werden mit saurem oder neutralem chromsauren Chromoxyd u. Lactaten des Chroms, Aluminiums oder Eisens gebeizt, getrocknet und in einem feuchtwarmen Raume aufgehängt oder leicht gedämpft. Dies genügt, das Chromoxyd auf der Faser niederzuschlagen, ohne dafs ein Fixierbad notwendig ist. Am reichsten an Chromoxyd für diesen Zweck ist eine Mischung von chromsaurem Chromoxyd und milchsaurem Chromoxyd. Letzteres erhält man z. B. durch Wechselzersetzung von Chromsulfat mit Bariumlaktat und Filtrieren von gefälltem Bariumsulfat als braune Lsg. Das Verf. eignet sich z. B. zum Färben mit Alizarin. (Patentbl. **18.** 427. DRP. 92 360. 26/6. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 7. Sept. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 13. 29. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rich. Abegg, *Über die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen.* Die von GOLDSTEIN entdeckte Schwärzung von Alkalihaloiden unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen ist durch WIEDEMANN und SCHMIDT als chemische Veränderung der Salze unter B. von Subhaloiden aufgefaſst worden. Verss. des Vf.'s ergaben, daſs die violetten, braunen oder blauen Modifikationen von Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium mit W. keine Gasentw. gaben und dem W. keine alkal. Rk. erteilten. In gesättigter Lsg. der Salze sind die gefärbten Modifikationen ebenso beständig, wie im trockenen Zustande; sie entfärben Permanganatlsg. nicht, und ihre Färbungen werden durch längeres Einleiten von Chlor nicht verändert. Durch die Hitzewirkung sehr intensiver Kathodenstrahlen werden die gefärbten Salze wieder weiſs und nach dem Abkühlen von neuem durch Kathodenstrahlen gefärbt. Das alles deutet darauf, daſs die Färbung auf physikalische Modifikation der Alkalihaloide zurückzuführen ist. Es werden sowohl durch Licht, als durch Kathodenstrahlen verändert: Chlorsilber, Bromsilber, Quecksilberchlorür; durch Kathodenstrahlen, nicht aber durch Licht werden die Alkalihaloide verändert. Cuprochlorid wird durch Licht verändert, nicht aber durch Kathodenstrahlen. Cuprichlorid und Alkalisulfat werden weder durch Licht, noch durch Kathodenstrahlen verändert. Bei der Färbung der Silberhaloide findet keine Verschlechterung des Vakuums statt. Das dunkelgrau gefärbte Bromsilber nimmt durch äuſsere Erhitzung des Rohres und durch die Heizwirkung intensiver Kathodenstrahlen wieder die ursprüngliche Farbe an. Dies spricht dafür, daſs selbst in diesem Falle durch die Kathodenstrahlen keine Reduktion bewirkt wird. Kaliumsulfat wird durch Kathodenstrahlen gefärbt, wenn es auch nur minimale Verunreinigungen von Chlorkalium enthält. (Z. f. Elektrochemie **4**. 118—20. 20/8. Göttingen. Inst. f. physikal. Ch. u. Elektrochemie.)
BODLÄNDER.

H. Luggin, *Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeſs.* Wenn man in eine Bromkaliumlsg. zwei mit Bromsilber überzogene Platinbleche taucht und diese leitend verbindet, so geht bei Belichtung nur eines Platinbleches ein photoelektrischer Strom von dem einen Blech zum anderen. Gewöhnlich hat der Strom dieselbe Richtung, die er hätte, wenn das Platin des belichteten Bleches von Brom oder einem anderen Oxydationsmittel umgeben wäre. Um die Ströme bei verschiedenen Lichtstärken und anderen Bedingungen zu messen, wurde die Spannung eines mit Bromsilber überzogenen Platinbleches in Bromkalium gegen eine Kalomelelektrode im Dunkeln und darauf im Licht gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Spannungen miſst die Stärke des Photostromes. Der Photostrom wurde nicht nur bei der natürlichen Spannung der Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode gemessen, sondern auch bei anderen Spannungen, die der Platinelektrode von auſsen erteilt wurden. Ist V das Potential, das der Platinelektrode von auſsen erteilt wird, und i der Photostrom, so gilt die Beziehung $v - V = ib$, worin v u. b von der Lichtstärke abhängig sind. Bei dem Potential v reicht die verwendete Lichtquelle nicht mehr aus, die Zersetzung des Bromsilbers so zu erhöhen, daſs es an

die Platinplatte Brom abzugeben vermag; *v* ist das Gleichgewichtspotential und mifst das Bestreben des Bromsilbers, Brom abzugeben. Bei steigendem Potential der Platinbleche nehmen die Photoströme ab und werden schliefslich negativ. Als negativ werden solche Photoströme bezeichnet, die der Elektrode nicht Brom entziehen, sondern ihr Brom zuführen. Diese Ströme bezeichnet der Vf. als Solarisationsströme und weist damit auf die Analogie hin, die diese Umkehrung der normalen Lichtwirkung bei hohen Spannungen der Platinbleche mit den bekannten Solarisationsphänomenen der Photographen besitzt, wobei belichtete Silberhalogene in der ersten Zeit der Belichtung mehr und mehr dunkeln, später aber wieder heller werden. Zwischen den Photoströmen an lichtempfindlichen Elektroden u. den gleichzeitigen Bildschwärzungen besteht ein enger kausaler Zusammenhang derart, dafs die Photoströme die Folge von Zersetzungsvorgängen sind, die Bilder liefern. — Im Anschlufs an diese Unterss. diskutiert der Vf. an der Hand des in der Litteratur vorliegenden Beobachtungsmaterials die Theorie das latenten Bildes. Am besten begründet scheint die Theorie zu sein, nach welcher das latente Bild sich chemisch von dem unveränderten Chlorsilber unterscheidet und die reduzierende Einw. des Entwicklers katalytisch auf das benachbarte Bromsilber überträgt. Doch kann auch eine physikalische Ursache bei der Entw. eine Rolle spielen, indem die veränderte Oberflächenbeschaffenheit der im Licht gebildeten Kontaktsubstanz die Einlagerung von Silber oder von Quecksilber aus einem physikalischen Entwickler erleichtert. — Der Unterschied zwischen Chlor-, Brom- und Jodsilber beim Kopierverf. u. bei der Herstellung des latenten Bildes zeigt viele Analogien mit dem Verhalten der drei Silberhalogene in photoelektrischer Hinsicht. (Z. physik. Ch. **23**. 577—635. 24/8. Karlsruhe.) Bodländer.

Ph. A. Guye u. **J. Guerchgorine**, *Untersuchungen über das Drehungsvermögen der aktiven isomeren Körper.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 230—33; C. **97**. I. 529) berichtet worden. (Arch. Sc. phys. Genève [4.] **4**. 113—24. August. Genf.) Bodländer.

F. W. Küster, *Über Ionenreaktionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie.* Nach einer klaren kurzen Entw. der Grundlehren der Theorie der elektrolytischen Dissociation zeigt der Vf. an einigen gut gewählten und durch Verss. erläuterten Beispielen, in welcher Weise chemische Vorgänge elektromotorisch wirksam werden. Insbesondere wird gezeigt, wie die Elektrochemie und die analytische Chemie ihre wissenschaftliche Grundlage erst in der Ionentheorie gefunden haben. Hingewiesen wird auf die schon früher gegebene Erklärung des Verhaltens von Methylorange gegen starke und schwache SS. in Ggw. von Salzen dieser SS. und auf die Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten. Lsgg., welche bezüglich eines Metalles abnorme chemische Rkk. geben, zeigen immer auch ein abnormes elektrisches Verhalten. Kupfer in Kupferacetat ist gegen Blei in Bleiacetat positiver Pol, wird aber negativer Pol, wenn es von Fehling'scher Lsg. oder von Kaliumkupfercyanid umgeben ist, weil in diesen Lsgg. die Konzentration der Kupferionen minimal ist. (Z. f. Elektrochemie **4**. 105—13. 20/8.) Bodländer.

Philipp Folkman, *Tonometrische Untersuchungsmethode für Lösungen.* (Kurzes Ref. s. S. 170.) Die l. c. angegebene Formel:

$$\frac{K}{i} = \frac{MS}{i} = \text{konst.}$$

gestattet nach jedesmaliger Feststellung der Konstante mit Körpern von bekanntem *M* und *i*, die Bestimmung des gesuchten *M*, falls *i* bekannt, und umgekehrt. — Die Versuchsanordnung ist folgende: Krystallisierschalen von gleichem Volum, die zu

untersuchenden Lsgg. enthaltend, werden in ein weites, flaches Gefäfs mit aufgeschliffenem Glasdeckel gestellt, das gegen äufsere Temperatureinflüsse geschützt, und dessen Boden mit dem Lösungsmittel bedeckt ist, und darauf in bestimmten Zeitintervallen h herausgenommen und gewogen. Als Zeiteinheit werden 1000 Stdn. angenommen. Aus der Gewichtszunahme a wird die absolute $v = \frac{a \cdot 1000}{h}$ und daraus die spezifische Absorptionsgeschwindigkeit $S = \frac{v}{p}$, wo p die Konzentration nach Raoult $= \frac{100\,g}{C}$, g die Gewichtszahl der Substanz, b des Lösungsmittels. Der Sättigungsgrad des in dem Gefäfse befindlichen Dampfes kann durch die Konstanz, resp. die Gewichtsabnahme eines das Lösungsmittel enthaltenden Schälchens bestimmt werden. — Als Lösungsmittel wurden benutzt: W. u. Bzl. — Untersucht wurden: Zucker, Citronens., Weins., Harnstoff, $ZnSO_4$, Naphtalin, Campher, Benzoës., Pikrins. Die Unterss. sind nicht über das Versuchsstadium heraus gediehen. Die mittleren Schwankungen betragen: für Zucker = 8,4%, für Citronens. = 4,9%. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 334—38. Univ.-Lab. Kasan.) Pinkus.

R. Zaloziecki, *Versuche über Diffusion von Fettsäuren.* Die Verschiedenheit der Diffusionserscheinungen verschiedener Fettss. führt Vf. erstens auf eine verschiedene innere Reibung der Fettsäuremoleküle beim Durchgange durch eine Membran zurück und zweitens auf eine verschieden grofse Anziehung von Fettsäuremolekülen zu Alkalimolekülen, im Falle beide in der Lsg. durch eine Membran geschieden sind. Durch die verschiedene Äufserung dieser beiden Wirkungen bei der Unters. von Fettss. differenten Ursprungs hat Vf. versucht, bei derselben Versuchsanordnung, gleichen Apparaten und gleichen Äquivalenten ein in gleichen Zeiten verschieden grofses Mafs der Diffusion festzustellen, dafs in dem geänderten Volum der Lsgg. zum Ausdruck gebracht werden sollte.

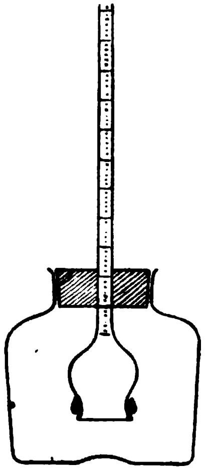
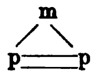


Fig. 66.

Der App. (Fig. 66) besteht aus einem Dialysator, einer längeren engen Glasröhre mit birnförmiger Ausweitung am unteren Ende. Über die umgebogenen Ränder dieser Erweiterung ist eine Membran aus Pergamentpapier oder Ochsenblase gespannt und in der ringförmigen Rinne dicht mit Bindfaden abgebunden oder mit einem Kautschukring zusammengehalten. Diese Abdichtung wird paraffiniert. Die Dialysatorröhre ist entweder mit einer rückseitig aufgeklebten Millimeterteilung versehen oder in Kubikzentimeter geteilt (Bezugsquelle: Franz Müller in Bonn.) Sie ist mittels Kork in ein 200 ccm-Pulverglas so eingesetzt, dafs die Membran 2—3 ccm vom Boden absteht und bis in die Mitte der darin befindlichen Fl. eintaucht. In die Röhre kommen die Fettsäurelsgg. (3%ig.) oder die daraus dargestellten Seifenlsgg., in das Glas wss. oder alkoh. KOH-Lsg. von ca. 1,5 Normalstärke. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett und Harz-Ind. **4**. 220 bis 221. 20/8. Lemberg. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

M. Iljinski, *Einige Verallgemeinerungen der Atomtheorie.* Nach Ansicht Vf.'s stellen die Atome Komplexe aus verschiedenwertigen (!) Partikeln höherer Ordnung dar. In Abhängigkeit von der Gruppierung im Raume u. von dem Charakter dieser „Bestandradikale" fügen sich deren „einzelne Affinivalente" zu mehr oder minder

ausgeprägten Komponenten, den Atomvalenzen zusammen. So stellt sich Vf. das Stickstoffatom vor als Komplex  zweier p, bestehend aus 3n, und einem m-„Atomradikal“, bestehend aus 2n-„Urbestandteilen“. Die Affinitätswerte dieser Atomradikale sind nicht konstant, wie z. B. für das Na im Na-Alkoholat einer- und im Na-Phenolat andererseits, und werden es erst im Augenblicke des Zerfalles der Moleküle, wie z. B. bei der Dissociation in wss. Lsg. — Vf. hält es für geboten, die Begriffe der Zahl der Affinivalente und der Richtung der Komponenten dieser Kräfte scharf auseinander zu halten. — Welche Vorteile — für direkte experimentelle oder mathematisch theoretische Handhabung — diese Spekulation den bestehenden Valenztheorien gegenüber, speziell den geistreichen Ausführungen Werner's (Z. anorg. Ch. **9.** 338), an die er anknüpft, besitzen soll, führt Vf. nicht aus. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29.** 346—50. Petersburg.) Pinkus.

Hanns von Jüptner, *Beiträge zur Molekularkonstitution flüssiger und fester Körper.* Vf. berechnet unter der Voraussetzung, dafs das Naumann'sche Gesetz für alle Gase strenge Geltung hat, und dafs eine Nichtübereinstimmung der nach diesem Gesetz berechneten spezifischen Wärmen mit den beobachteten (auf gleiches Volum bezogenen) lediglich auf Dissociationserscheinungen zurückzuführen ist, die durchschnittliche Molekulargröfse der Gasmoleküle nach der Formel $n = \frac{\gamma'}{0{,}0345} - 5$, wo γ' die theoretische spezifische Wärme des Gases bedeutet. Für Fll. läfst sich die Rechnung auf Grund der Formel:

$$c_p - c_v = A \cdot T \cdot \left((\alpha + t)\frac{d\alpha}{dt}\right)v_0 \cdot \frac{\alpha + t\frac{d\alpha}{dt}}{\beta(1 + \alpha t)}$$

durchführen, was bei Quecksilber, Äther, Alkohol und W. für verschiedene Temperaturen ausgeführt wird (A = mechan. Wärmeäquivalent, T = absol. Temperatur, α = Ausdehnungskoeffizient, v_0 = Volum der Gewichtseinheit, β = Kompressionskoeffizient). Weiterhin wird untersucht, wie weit die Werte $c_p - c_v$ auf Rechnung der äufseren und der inneren Verschiebungsarbeit zu setzen sind. Als Resumé stellt Vf. folgende von ihm selbst als „grofsenteils hypothetisch“ bezeichnete Sätze zusammen: 1. Die äufsere Verschiebungsarbeit ist naturgemäfs bei demselben äufseren Drucke proportional dem Ausdehnungskoeffizienten. — 2. Die innere Verschiebungsarbeit ist bei vollkommenen Gasen = Null, bei Dämpfen und Fll. sehr klein, aber auch bei festen Körpern (wenigstens den Metallen) nicht sehr erheblich. 3. Die innere Bewegungsarbeit ist durch die spezifische Wärme bei konstantem Volum ausgedrückt. Letztere läfst sich berechnen nach der Formel $c_v = \frac{0{,}98 \cdot n}{M} + 3$ (worin n die Zahl der Atome im Molekül des Körpers beim Beobachtungszustande, M = Molekulargewicht im Gaszustande ist). 4. Diese Gleichung gestattet, aus c_v die Anzahl der Atome zu berechnen, aus welchen die Moleküle des Körpers im Beobachtungszustande durchschnittlich bestehen, nach der Formel $n = \frac{M \cdot c_v}{0{,}98} - 3$. 5. Die innere Verschiebungsarbeit umfafst auch die zur Dissociation der Moleküle aufzuwendende Arbeit (vielleicht sogar hauptsächlich), demzufolge ist die Kurve, welche dieselbe zum Ausdrucke bringt, der Kurve der Molekulargröfse nahezu symmetrisch gestaltet. 6. Existiert bei einem Körper — wie z. B. bei W. — eine Temperatur, bei welcher die Moleküle eine gewisse Maximalgröfse erreichen, oberhalb und unterhalb welcher dieselben also dissociiert werden, so ist genau für

diese Temperatur sowohl die äufsere, als die innere Verschiebungsarbeit = Null. 7. Das Eintreten derartiger Dissociationen ober- wie unterhalb einer bestimmten Temperatur erklärt einfach u. ungezwungen, weshalb Körper, bei welchen dies der Fall ist, eine sogen. thermische Anomalie zeigen. (Chem.-Ztg. **21**. 614—16. 4/8.) MEYER.

P. Gruner, *Zur Energetik.* Die Definition des Energiebegriffes schliefst sich im wesentlichen der von PLANCK gegebenen an; nur wird statt Energie eines materiellen Systems die Energie eines Raumsystems eingeführt. Aus dem Energiebegriff, dem Prinzip der Erhaltung der Energie und dem noch nicht formulierten zweiten Grundgesetz der Energetik leitet der Vf. die Gesetze der Energieformen an der Hand der Erfahrung und mathematischer Entwickelungen ab. Als Einheit der Energie wählt er nicht die mechanischen Arbeitseinheiten, sondern die grofse Calorie. Besonderes Gewicht wird auf die energetische Ableitung der Gesetze der Mechanik gelegt. Es werden die Begriffe der Raumenergie (potentielle Energie), der Körperenergie u. der Bewegungsenergie eingeführt. An einigen Beispielen wird gezeigt, wie die Probleme der Mechanik vom rein energetischen Standpunkt aus gelöst werden können. (Z. physik. Ch. **23**. 636—48. 24/8. Bern.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten.* Der Vf. giebt auf Grund theoretischer Erwägungen graphische Darstellungen der Gleichgewichte von Systemen, die zwei fl. Phasen enthalten können. Für das Gleichgewicht von drei Fll., von denen jede mit einer anderen in allen Verhältnissen mischbar ist, die aber zwei fl. Phasen geben können, wenn alle drei Fll. gemischt sind, liegen keine Beobachtungen vor. Von Systemen aus drei Fll., von denen zwei nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, diskutiert der Vf. das von BANCROFT untersuchte System A., W. und Chlf., sowie das von SCHUNCKE (Z. physik. Ch. **14**. 331; C. **94**. II. 197) untersuchte System W., Ä. u. Chlorwasserstoff. Von Gleichgewichten mit einer festen Phase haben TRAUBE und NEUBERG (Z. physik. Ch. **1**. 509; C. **87**. 1426), sowie der Referent (Z. physik. Ch. **7**. 318; C. **91**. I. 776) das System Ammoniumsulfat, W. u. A. untersucht. Die experimentellen Zahlen ergeben eine Bestätigung der theoretischen Folgerungen. LESCOEUR (Ann. Chim. Phys. [7.] **9**. 537; C. **97**. I. 84) hat das System Kaliumcarbonat, A. und W. untersucht und aus der konstanten Zus. der alkoholreichen Gemische bei Ggw. von festem Kaliumcarbonat geschlossen, dafs sich ein Hydrat des A. bilde. Dieser Schlufs ist (wie schon in dem Referat hervorgehoben wurde) falsch, da die Konstanz durch die Ggw. von vier Phasen bedingt ist und bei Änderung der Temperatur nicht bestehen würde. Ferner giebt der Vf. noch die graphische Darst. seiner eigenen Verss. aus dem System W., Chlornatrium u. Bernsteinsäurenitril (Z. physik. Ch. **23**. 417; C. **97**. II. 465). (Z. physik. Ch. **23**. 648—66. 24/8. Leiden.) BODL.

B. Kuriloff, *Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. **23**. 90; C. **97**. I. 515.) *Pikrinsäure* bildet mit *Naphtol* die Verb. $C_{10}H_7OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche aus der Lsg. der Bestandteile in Ä. oder Bzl. in tiefroten Nadeln krystallisiert. Bestimmt man die Schmelzpunkte bei wachsendem Zusatz von Pikrins. zu β-Naphtol, so gelangt man zunächst auf die Schmelzkurve des β-Naphtols, die von 121—116° reicht. Enthält das Gemisch 6 Mol.-% Pikrins., so koexistieren bei 116° festes β-Naphtol, die feste Verb., Lsg. und Dampf. Bei weiterer Vermehrung der Pikrins. steigt der F. von 116—157°; der Bodenkörper besteht nur aus der Verb. $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{10}H_7OH$. Sind 50 Mol.-% von jeder Komponente vorhanden, so erstarrt die Fl. bei 157° homogen. Ist mehr Pikrins. vorhanden, so sinkt der F. der Molekülverb. bis auf 111°, bei welcher Temperatur 91 Mol. Pikrins. auf 9 Mol. β-Naphtol kommen. Bei 111° koexistieren die Molekülverb. u. feste Pikrins., von 111—122,2° verläuft die Schmelz-

punktskurve der Pikrins. bei abnehmender Menge gel. β-Naphtols. Auch Pikrins. u. Bzl. geben eine *Molekülverbindung*, die aus einer h. gesättigten Lsg. von Pikrins. in Bzl. in hellgelben Krystallen der Formel $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_6$ krystallisiert. Diese Molekülverb. ist nur bei Ggw. eines Überschusses von Bzl. beständig. In der Schmelzkurve der Verb. fehlt der Ast, der die FF. der Verb. bei Ggw. überschüssigen β-Naphtols angiebt. Von 5,03—4,15° verläuft die Schmelzkurve des Bzls. Bei 1,33 Mol.-% Pikrins. koexistieren die feste Verb., festes Bzl., Lsg. und Dampf. Von 4,15° bis 84,3° läuft die Schmelzkurve der Molekülverb., welche nur aus einem Ast besteht. Bei 84,3° und 50 Mol.-% Pikrins. koexistieren die feste Molekülverb., feste Pikrins., Lsg. u. Dampf. Von 84,3—122,2° verläuft die Schmelzpunktskurve der Pikrins. bei Ggw. gel. Bzls. β-Naphtol und Bzl. geben keine Molekülverb. Der kryohydratische Punkt liegt bei 1,03 Mol.-% β-Naphtol und 4,33°. Von da gehen zwei Kurven bis zum F. des reinen Bzls. 5,02° und bis zum F. des β-Naphtols 121°.

Bei den hier untersuchten Molekülverbb. gehen die Kurven der FF. bei Überschuſs der einen oder anderen Komponente ohne deutlichen Knick in einander über. Es ergiebt sich hieraus, daſs diese Molekülverbb. in der Lsg. stark dissociiert sind. Es wurde die von Roozeboom aufgestellte empirische Regel bestätigt, daſs von der Kurve der F. der Molekularverb. bei Überschuſs einer Komponente derjenige Ast die gröſsere Ausdehnung besitzt, auf welchem der leichter schmelzbare Bestandteil im Überschuſs vorhanden ist. Bei dem System Triphenylmethan-Bzl. gilt dies für den Ast mit überwiegendem Bzl. In dem System Pikrinsäure-β-Naphtol haben beide Bestandteile nahezu gleichen F. u. beide Äste der Kurve nahezu gleiche Ausdehnung. Im System Pikrinsäure-Bzl. ist der Unterschied der FF. sehr groſs, und demgemäſs fehlt der Ast mit überwiegender Pikrinsäure. (Z. physik. Ch. **23**. 673—85. 24/8. Amsterdam. Lab. von Roozeboom.) Bodländer.

Arthur A. Noyes u. **Willis R. Whitney**, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen.* Es war wahrscheinlich, daſs die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sei der Differenz zwischen der Konzentration der Lsg. x und der Konzentration der gesättigten Lsg. S, also:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(S-x); \quad \frac{1}{t}\ \text{log. nat.}\ \frac{S}{S-x} = C.$$

Dies bestätigte sich bei Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit von Stäben aus geschmolzenem *Bleichlorid* und geschmolzener *Benzoësäure*. Bei 25° löst 1 l W. 27,92 Milligrammmoleküle Benzoës. und 38,66 Milligrammmoleküle Bleichlorid. Aus den nach bestimmten Zeiten gel. Mengen jedes Stoffes ergiebt sich ein Wert für C, der für denselben Stab konstant war. Bei Anwendung verschiedener Stäbe variierte C wegen zufälliger Verschiedenheiten in der Länge u. Dicke der Stäbe. (Z. physik. Ch. **23**. 689—92. 24/8. Boston.) Bodländer.

L. W. Pisarjevsky, *Thermochemische Daten für einige organische Säuren.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 340—44. — C. **97**. II. 170.) Pinkus.

Organische Chemie.

G. Gustavson u. **O. Popper**, *Beitrag zur Konstitution von Pentaerythrit.* Durch Einw. von alkoh. Kalilsg. auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits bei 125° während mehrerer Tage entsteht ausschlieſslich der *Äthyläther des Pentaerythrits*, $C(CH_2OC_2H_5)_4$, Öl, Kp. 220—225°, $D^0{}_4$. 0,9229, $D^{16}{}_4$. 0,9082, $D^{21}{}_4$. 0,9017, und keine ungesättigten Verbb. Der Äthyläther kann durch HJ in Pentaerythrit u. Äthyljodid

gespalten werden. Vff. betrachten ihre Rk. als einen Beweis der von TOLLENS und WIEGAND gegebenen Konstitution des Pentaerythrits. (J. pr. Chem. [2.] 56. 95. 11/8. St. Petersburg. Lab. d. Frauenhochschule.) FROMM.

K. Elbs u. **A. Herz**, *Über die elektrische Darstellung des Jodoforms.* Jodoform wird durch Elektrolyse von wss. Lsgg. von Jodkalium, Natriumcarbonat und A. gewonnen. Als theoretische Ausbeute kann diejenige angesehen werden, bei der nach der Gleichung:

$$CH_3CH_2OH + 10J + H_2O = CH_3J + CO_2 + 7HJ$$

auf zehn durch den Strom entbundene Jodatome ein Molekül Jodoform gebildet wird. Nebenreaktionen bestehen hauptsächlich in der B. von Jodat. Es wurde von den Verfassern untersucht, welchen Einflufs eine Änderung der Stromdichte, der Temperatur und des Gehaltes der Anodenflüssigkeit an Jodkalium, Alkohol und S. auf die Ausbeute an Jodoform ausübt. Die für die Jodoformbildung günstigste Temperatur liegt nach den Versuchen der Vff. zwischen 60 und 70°. Unter sonst gleichen Umständen sinkt bei wachsendem Sodagehalt die Ausbeute an Jodoform wenig, während die B. der Jods. stark zunimmt; dies Verhältnis war zu erwarten, da bei grofsem Sodagehalt ein beträchtlicher Teil des Stromes durch die Soda geleitet wird und die CO_3-Ionen das Jod leicht zu Jods. oxydieren. Umgekehrt vermindert eine Zunahme des Jodkaliumgehaltes die B. der Jods. und erhöht die in Prozenten der theoretischen ausgedrückte Ausbeute an Jodoform. Bei zunehmendem Gehalt an A. nimmt die Menge der Jods. ab, die des Jodoforms zu, weil die Rk. zwischen dem entbundenen Jod und dem A. um so leichter eintritt, je mehr A. an der Anode vorhanden ist. Unter sonst gleichen Bedingungen wird die Ausbeute an Jodoform kleiner, wenn man eine stärkere Anodenstromdichte anwendet als von 1 Ampère auf 1 qdm. Für die kontinuierliche Darst. von Jodoform auf elektrolytischem Wege erwies es sich am besten, eine Anodenstromdichte von 1 Ampère auf 1 qdm anzuwenden und bei 60° eine aus 5 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm A. und 100 ccm W. bestehende Lsg. zu elektrolysieren, wobei allstündlich das gebildete Jodoform entfernt und die Lsg. durch Zusatz von Soda, Jodkalium u. A. wieder auf den ursprünglichen Gehalt gebracht werden mufs. Es wurden hierbei schon in der dritten Ampèrestunde 97,3—97% der theoretischen Ausbeute an sehr gutem Jodoform erhalten. Die Menge der als Nebenprod. entstehenden Jods. wächst nicht proportional der Zeit, sondern weit langsamer. Man kann auch bei grofser Stromdichte an der Kathode u. erheblicher Entfernung der Elektroden ohne Diaphragma arbeiten, weil hierbei die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs auf das Jodoform eingeschränkt wird. Es wurden bei einem Versuche 60% der theoretischen Ausbeute erhalten. Wurden an Stelle der Anoden aus Platindrahtnetz solche aus Nickeldrahtnetz angewandt, so entstand nur sehr wenig Jodoform, da das Nickel angegriffen wurde. — Aus Aceton konnte elektrolytisch Jodoform nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden, da sich viel Nebenprodd. bildeten. Auch die Versuche zur elektrolytischen Darst. von Bromoform u. von Chloroform hatten schlechte Ergebnisse. (Z. f. Elektrochemie 4. 113—18. 20/8. Giefsen.) BODLÄNDER.

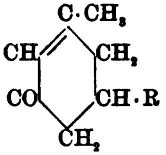
H. Ost, *Das Drehungsvermögen und die Entwässerung der Maltose.* Vf. hat seine früheren Verss. über das Drehungsvermögen der Maltose revidiert; dieselben hatten $[\alpha]_D^{20} = +137{,}04°$ ergeben, während BROWN, MORRIS u. MILLAR den Wert 137,5° fanden; diese Differenz erklärt sich, wie Vf. nachweist, daraus, dafs die englischen Autoren bei 108° getrocknetes Maltosehydrat — angeblich reines $C_{12}H_{22}O_{11}$ — verwandten, welches nach Ansicht des Vf.'s bereits eine geringe Zers. erlitten hat, während er selbst das Hydrat über Schwefels. bis zur Gewichtskonstanz trocknete

u. dann das Drehungsvermögen dieses lufttrockenen Hydrates auf wasserfreie Maltose umrechnete. Das Hydrat kann, ohne dafs Wasser abgegeben wird, auf 40° erhitzt werden, über 45° beginnt das Krystallwasser zu entweichen; die Wasserabgabe ist aber bei 100° noch sehr unvollständig und wird auch im Vakuum einer Wasserstrahlluftpumpe nicht wesentlich beschleunigt. Dagegen entweicht das gesamte Krystallwasser schon bei 95°, wenn man mit Quecksilberluftpumpe unter 0,01 mm evakuiert. Quantitative Verss. ergaben, dafs dem über Schwefels. oder P_2O_5 getrockneten Hydrat thatsächlich die Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ zukommt. Erhitzt man über 100°, so tritt Zers. ein. Für $[\alpha]_D^{20}$ ergab sich in Übereinstimmung mit den früheren Verss. als Mittel aus drei Bestimmungen +137,04°. (Chem.-Ztg. **21.** 613—14. 4/8. Hannover. Techn. Hochsch.) Meyer.

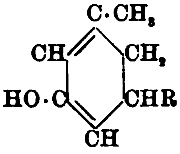
G. Gustavson und **H. Bulatoff**, *Über die Bildung von Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid.* Wird Vinyltrimethylenbromid, $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHBr\cdot CHBr$, mit W. und Bleioxyd 6 Stdn. auf 135—140° erhitzt, so bildet sich neben der S. $C_5H_8O_2$ das *Ketopentamethylen*, Kp. 128—130°, dessen Oxim bei 56,5° schm., u. welches durch Oxydation in Glutars. übergeführt werden kann. Vff. sind geneigt, anzunehmen, dafs sich zuerst der Aldehyd $\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CHO$ bildet, welcher sich leicht zu Ketopentamethylen umlagert. Eine ähnliche leichte Umlagerung u. B. des Pentamethylenringes scheint bei der Oxydation des Glykols von Vinyltrimethylen vor sich zu gehen, indem bei dieser Oxydation Glutars. entsteht. Dafs jenem Glykol selbst indessen die Trimethylenformel noch zukommt, beweisen Vff. dadurch, dafs sie es rückwärts in Vinyltrimethylenbromid u. Vinyltrimethylen selbst überführen können. (J. pr. Chem. [2.] **56.** 93—95. 11/8. St. Petersburg. Lab. d. Frauenhochschule.) Fromm.

E. Knoevenagel, *Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe.* Theoretischer Teil: Im Abschnitt I. werden Gründe für die Annahme der Formel I. für die Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen (vgl. Liebig's Ann. **281.** 25; **288.** 321; C. **94.** II. 659; **96.** I. 298) beigebracht. Durch die Synthese ist die Stellung der Alkyl- und CO-Gruppe gegeben. Die Ketonrkk. beweisen die Ketonnatur, während das optische Verhalten auf die desmotropische Alkoholformel II. hinweist. Die Lage der doppelten Bindung ergiebt sich aus Oxydationsresultaten anderer Forscher. — In den Abschnitten II. bis IV. wird die frühere Unters. (vgl. Liebig's Ann. **289.** 131

I.



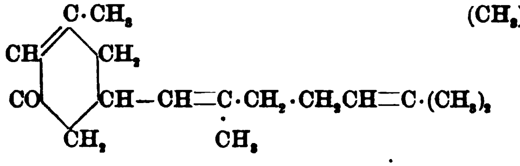
II.



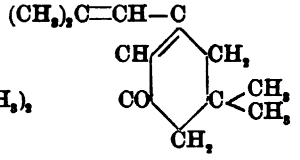
C. **96.** I. 309) fortgesetzt, speziell die Reduktion der Ketone und die B. von KW-stoffen aus den Hexenolen wird behandelt. Eingehende Unterss. ergaben, dafs die früher als Tetrahydrophenole bezeichneten Alkohole in Wirklichkeit Hexahydroverbb. sind. Die Cyklohexanole sollten aus den Cyklohexenolen durch Anlagerung von HJ u. Behandlung mit Zinkstaub gewonnen werden. Hierbei wurden ganz ähnliche Prodd. wieder erhalten. Als dann die früheren Verss. wiederholt wurden, ergab sich obiges Resultat, so dafs also schon bei der Reduktion der Cyklohexenone mit Na und A. Cyklohexanole entstehen. Vf. legt eingehend die Gründe dar, welche diese Erkenntnis so lange verzögerten, bespricht hierbei die Reduktion von Carvon zu Di-

hydrocarveol (vgl. WALLACH, LIEBIG's Ann. **279**. 366; C. **94**. II. 472 und WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1653; C. **94**. II. 287). Die vom Vf. unternommenen Reduktionsverss. deuten auch darauf hin, daſs im Carvon die doppelte Bindung sich in der Seitenkette befindet. Vf. hat daher auch Cyklohexenone mit Doppelbindung in der Seitenkette dargestellt und bezüglich ihres Verhaltens bei der Reduktion geprüft.

III.



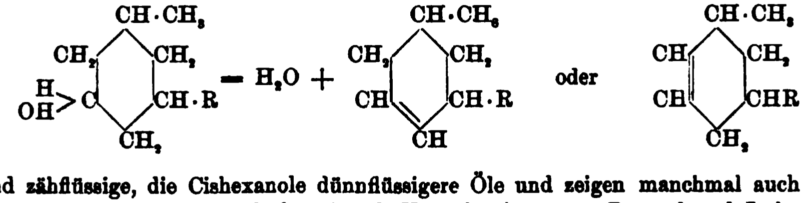
IV.



Aus Citral und Acetessigester und aus Phoron u. Acetessigester hat Vf. Verbb. der Formel III. und IV. gewonnen. Auch bei diesen Körpern läſst sich die doppelte Bindung in der Seitenkette ähnlich wie beim Carvon viel schwerer reduzieren, als die doppelte Bindung im Kern.

Der Beweis, daſs die Tetrahydrophenole nunmehr als Hexahydroverbb. zu betrachten sind, wurde nicht nur durch Analyse etc., sondern auch durch Oxydation der mittels HJ und Zinkstaub und Eg. gewonnenen Cyklohexanolen zu den entsprechenden hexahydrierten Ketonen (V.) geführt. Diese Cyklohexanone sind von den Cyklohexenonen durch Kp., D. und n_D etc. scharf unterschieden, besonders dadurch, daſs sie krystall. Disulfitverb. bilden, welche die Cyklohexenone n i c h t geben (vergl. Abschnitt V.). Die früheren „Hexenole" bilden bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch genau dieselben Hexanone, wie die aus den Hexanolen (vergl. unten) dargestellten Hexanone. Auch hierdurch wird dargelegt, daſs die früheren Cyklohexenole als Cyklohexanole betrachtet werden müssen. Die früher beobachteten Rkk. der Hexenole mit Br, $KMnO_4$ etc. rühren von geringen Beimengungen niedriger hydrierter Prodd. her.

Der Verfasser hält aber die beiden Hexahydrophenolreihen dennoch nicht für vollkommen identisch, sondern für wahrscheinlich stereomer. Bevor genau erkannt ist, welche der isomeren Formen vorliegt, sollen die aus Cyklohexenonen mit Na u. A. gewonnenen Cyklohexanole als *Transcyklohexanole*, die aus den Transcyklohexanolen durch Einw. von HJ, Zinkstaub und Eg. dargestellten Alkohole als *Ciscyklohexanole* bezeichnet werden. Es braucht aber nicht die eine Modifikation vollkommen frei von der anderen zu sein. Diese Auffassung der beiden Reihen als Isomere wurde insbesondere durch die Beobachtungen beim Isophoron (vergl. unten) gestützt. Das hierbei durch Na u. A. gewonnene Cyklohexanol ist krystallinisch und daher wahrscheinlich die Transform, während die andere Modifikation flüssig ist und daher anderen Analogien entsprechend als Cisform betrachtet wird. Die Transhexanole

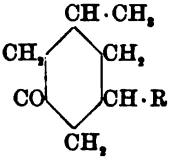


sind zähflüssige, die Cishexanole dünnflüssigere Öle und zeigen manchmal auch Abweichungen in den Eigenschaften (vergl. Kpp. der Acetate). Borneol und Isoborneol verhalten sich ähnlich. — Verss , die Transcyklohexanole in Ciscyklohexanole umzuwandeln, waren bisher ohne Erfolg. — Bei der Reduktion der Cyklohexanone mit Na und A. in der Siedehitze entstehen die dickflüssigen Transcyklohexanole, so daſs

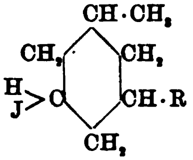
also auf diesem Wege eine Umwandlung der Cis- in die Transcyklohexanole möglich ist. — Bei der Einw. von P_2O_5 auf die Ciscyklohexanole (vergl. unten die Unterss., welche zusammen mit TÜBBEN, MAC GARVEY und WIEDERMANN unternommen wurden) entstehen KW-stoffe (siehe vorst. Formel).

Diese Tetrahydrobenzole sind mit den früher als Dihydrobenzole bezeichneten KW-stoffen identisch. In denselben Abschnitten sind Verss. zur Überführung der Jodwasserstoffester der Cyklohexanole (VI.) in die Cyklohexane (VII.) angegeben. Die Cyklohexane zeigen einen niedrigeren Kp., ein niedrigeres D. und einen kleineren Brechungsexponenten als die Cyklohexene.

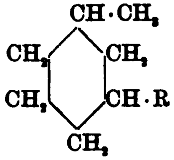
V.



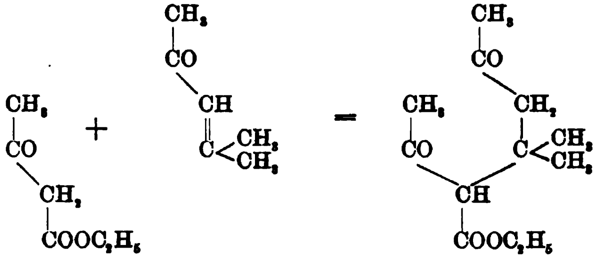
VI.



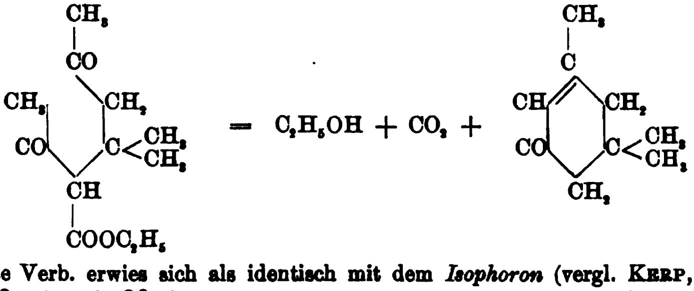
VII.



Von den drei Reihen der hydrierten Benzolderivate (R = H, R = CH_3, R = Isopropyl) sind die Glieder mit einer Methyl- u. einer Isopropylgruppe wegen ihrer Beziehung zu den Terpenen die interessantesten. Zu den bekannten Gliedern der Terpenreihe, dem Menthol, Carvomenthol, tertiärem Menthol und tertiärem Carvomenthol gesellt sich das neue wegen der symmetrischen Stellung der Substituenten als *s-Menthol* (BAEYER's Bezeichnungsweise entsprechend auch als m-Terpanol-5 zu bezeichnen) benannte Menthol. — Im VI. Abschnitt wird über Kondensation von Mesityloxyd und Acetessigester berichtet. Bei Einw. von Na-Äthylat entsteht nach der Gleichung:



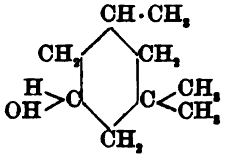
ein Diketon, aus welchem unter Austritt von H_2O beim Verseifen und Abspalten von CO_2 das Trimethyl-1,3,3-cyklohexenon-5 erhalten wird:



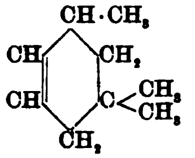
Diese Verb. erwies sich als identisch mit dem *Isophoron* (vergl. KERP, LIEBIG's Ann. **290**. 123; C. **96**. I. 812). Die angenommene Konstitution des Isophorons, welche aus der Synthese erfolgt, ist auch durch BREDT u. RÜBEL (vergl. R. RÜBEL,

Inauguraldissert. Bonn 1896) aus den Oxydationsprodd. des Isophorons abgeleitet worden. Das Isophoron giebt bei der Reduktion zwei Dihydroisophorole (VIII.), welche beide bei der Einw. von P_2O_5 Trimethyl-1,3,3-cyklohexen (IX. oder X.) liefern. Dieser KW-stoff ist wahrscheinlich identisch mit *i-Geraniolen* (vgl. TIEMANN und SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2727; C. **94**. I. 151).

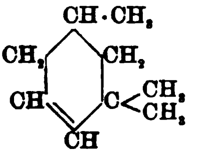
VIII.



IX.

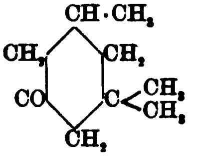


X.

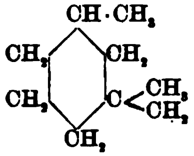


Beide Dihydroisophorole liefern bei der Oxydation dasselbe Dihydroisophoron (XI.); bei der Reduktion des Jodids des flüssigen Cisdihydroisophorols mit Zn und Eg. entsteht Trimethyl-1,3,3-cyklohexan (XII.).

XI.



XII.



Experimenteller Teil. I. Abschnitt. Über die Konstitution der Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen. (Gemeinschaftlich mit **A. Schürenberg**.) Zur Feststellung, ob die Cyklohexenone wirklich Ketone sind, oder ob sie auch ihrem physikalischen Verhalten entsprechend als Alkohole in Rk. treten können, wurden mit *Dimethyl-1,3-cyklohexenon-5* u. mit *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5* einerseits die Darst. von Oximen u. Hydrazonen, andererseits Ester- u. Phenylurethanbildung studiert. Letztere Rkk. traten nicht ein. Dagegen wurden bei vergleichenden Verss. mit Trimethylcarbinol und m-Methyldihydroresorcin leicht die bisher noch nicht beschriebenen Phenylurethane gewonnen (siehe unten). Die Cyklohexenone werden daher als Ketone betrachtet.

Das *Methyl-1-cyklohexenon-5*, welches nach früheren Angaben mit W. mischbar ist (vergl. LIEBIG's Ann. **281**. 98; C. **94**. II. 659) läfst sich durch Behandeln mit W. in einen l. und einen unl. Anteil scheiden. Der in W. lösliche, gröfsere Anteil hat Kp. 199—200°, D_{15}. 0,9764, $D_{18,5}$. 0,9726, $n_D^{18,5}$. = 1,4920, der unlösl., kleinere Anteil hat Kp. 200—201°, D_{15}. 0,9659, $D_{20,5}$. 0,9624, $n_D^{20,5}$ = 1,4711. Hiernach scheinen beim Methylcyklohexenon Enol- und Ketoform nebeneinander zu existieren. — Chemisch reagieren die Cyklohexenone als Ketone. Aus den Verss. von HAGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 887; C. **93**. I. 930) und den von RÜBEL (Inaug.-Dissert. Bonn 1896) folgert Vf., dafs den Cyklohexenonen obige Formel I. zuzuschreiben ist. — *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5-oxim.* Es entstehen zwei stereoisomere Oxime, von welchen das eine F. 88°, das andere F. 117—118° zeigt. Letztere konnte nur analysiert werden. Dasselbe war wl. in W. und Lg., zwl. in A. und Chlf., l. in A., ll. in Bzl. — *Benzoylderivat des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5-oxims*, F. 155°. — *Phenylhydrazon des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5*, glasglänzende, gelbliche, leicht zersetzliche Krystalle, F. ca. 60°, ll. in Chlf.. wl. in Lg. und Eg.

Zur Prüfung der Verläfslichkeit der Phenylurethanreaktion wurden folgende Urethane tertiärer Alkohole dargestellt: *Phenylurethan des Trimethylcarbinols*, F. 136°,

ll. in Chlf., l. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. — *Phenylurethan des m-Methyldihydroresorcins*, F. 96—97°, ll. in Chlf., w. Lg. und Bzl., zwl. in Ä. — Dagegen gelang es nicht, ein Urethan des Triphenylcarbinols zu erhalten. Die Phenylisocyanatreaktion läfst also unter Umständen beim Nachweis von OH im Stich.

II. Abschnitt. Über die Hydrierungsstufen des Toluols (Gemeinschaftlich mit J. **Tübben.**) *Cismethyl-1-cyklohexanol-5* (*Hexahydro-m-kresol*). Das früher als Cyklohexenol beschriebene Prod. (vergl. oben) wurde mit HJ (gel. in Eg.) versetzt, nach 12 Stunden mit Zinkstaub versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. In entsprechender Weise gereinigt (vergl. Original) ist die Verb. ein wasserhelles, dickflüssiges Öl, Kp_{759}. 174—175°, D_{16}. 0,91905, n_D = 1,4579, Molekularrefraktion: 33,77, ber. 33,74, erinnert im Geruch und Geschmack an Menthol, entfärbt $KMnO_4$ nicht, addiert kein Br. — *Acetylester des Methyl-1-cyklohexanol-5*, $C_9H_{16}O_2$, fruchtähnlich riechende Fl., Kp_{754}. 193—194°. — *Phenylurethan des Methyl-1-cyklohexanol-5*, $C_{14}H_{19}O_2N$, F. 91°, ll. in A. und Ä., fast unl. in Lg. — *Methyl-1-chlor-5-cyklohexan*, $C_7H_{13}Cl$, farbloses Öl, Kp_{10}. 56—57°, $D^{15}{}_4$. 0,9706. — *Methyl-1-brom-5-cyklohexan*, $C_7H_{13}Br$, ölige, farblose Fl., Kp_{10}. 70—71°, $D^{15}{}_4$ 1,2543. — *Methyl-1-jod-5-cyklohexan*, $C_7H_{13}J$, farblose Fl., Kp_{10}. 82—83°, $D^{15}{}_4$. 1,5516, wurde von WALLACH (LIEBIG's Ann. **289**. 343; C. **96**. I. 492) aus Abbauprodd. des Pulegons gewonnen. — *Methyl-1-cyklohexanon-5*, durch Oxydation des Hexanols mit Chromsäuremischung dargestellt, mittels Disulfitverb. gereinigt, farblose, pfefferminzartig riechende Fl. Kp_{753}. 168—169°, Kp_{760}. 169—170° (korr.), $D^{18,3}{}_4$. 0,9213, n_D 1,44174. Das Keton (aktiv) wurde von WALLACH (LIEBIG's Ann. **289**. 338; C. **96**. I. 492) aus Pulegon, von TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 903; **30**. 23; C. **96**. I. 1069; **97**. I. 415) aus Pulegon u. Isopulegon gewonnnen. EINHORN und EHRET (LIEBIG's Ann. **295**. 181; C. **97**. I. 693) erhielten ein inaktives Methyl-1-cyklohexanon-5 aus β-Pimelins. Vf. stellt in einer Tabelle die Eigenschaften dieser von den verschiedenen Forschern erhaltenen Prodd. zusammen. Die Eigenschaften zeigen nicht immer Übereinstimmung. — *Methyl-1-cyklohexanon-5-semicarbazon*, F. 178—179°. — Oxim, zähflüssiges Öl. — *Methylcyklohexen*, C_7H_{12}, wasserhelle Fl., Kp_{752}. 103—104°, Kp_{760}. 105—106° (korr.), $D^{20,3}{}_4$. 0,8048, n_D = 1,4454, identisch mit dem früher fälschlich Dihydrotoluol genannten KW-stoff, vgl. auch WALLACH's Hydrotoluol (LIEBIG's Ann. **289**. 343; C. **96**. I. 492). — *Methylcyklohexendibromid*, $C_7H_{12}Br_2$, farblose Fl., Kp_{30}. 117—118°, $D^{15}{}_4$. 1,5178. — *Methylcyklohexan* (*Hexahydrotoluol*), durch Reduktion des Jodids des Cyklohexanols mit Zn und Eg. dargestellt, wasserhelle, ligroinartig riechende Fl., Kp_{760}. 103° (korr.), $D^{18,5}{}_4$. 0,7662, n_D = 1,41705 (vergl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 731; C. **96**. I. 900).

III. Abschnitt. Über die Hydrierungsstufen des m-Xylols. (Gemeinschaftlich mit **Mac. Garvey**). — *Cisdimethyl-1,3-cyklohexanol-5* (*Hexahydro-1,3,5-xylenol*), $C_8H_{16}O$, wird durch Behandlung des früher (LIEBIG's Ann. **289**. 143; C. **96**. I. 309) als Hexenol beschriebenen Alkohols mit HJ und Einw. von Zn und Eg. auf das Jodid gewonnen, dünnflüssiges Öl, Kp_{756}. 187—187,5°, Kp_{760}. 187—187,5° (korr.), $D^{21}{}_4$. 0,9109, n_D = 1,4540, leicht flüchtig mit Wasserdampf. — *Acetylester des Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5*, $C_{10}H_{18}O_2$, leicht bewegliche, ähnlich wie Amylacetat riechende Fl., Kp_{760}. 201—202° (korr.), $D^{21}{}_4$. 0,9226, n_D = 1,4370. — *Phenylurethan des Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5*, $C_{15}H_{21}O_2N$, F. 110°, sll. in Ä., Chlf., Bzl., A., w. Lg. — *Bromid des Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5*, $C_8H_{15}Br$, Kp_8. 67—69°, Kp. 185—190°, $D^{15}{}_4$. 1,2037. — *Jodid*, $C_8H_{15}J$, Kp_{10}. 92—93°, $D^{15}{}_4$. 1,4390. — *Dimethyl-1,3-cyklohexanon*, farbloses, mentholartig riechendes und schmeckendes Öl, Kp_{754}. 181—182°, $D^{17}{}_4$. 0,8994, n_D = 1,4450, giebt krystall. Disulfitverb. — *Semicarbazon des Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5*, F. 190—191°, l. in h. W. u. k. A., wl. in Ä. u. Lg., ll. in Chlf. u. h. Bzl. — Das *Semicarbazon* des früher (LIEBIG's Ann. **281**. 25; C. **94**. II. 659) beschriebenen *Dimethyl-1,3-cyklohexenon-5*, F. 179—180°, l. in h. W., kl. in k. W. —

Oxim des Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5, F. 73°. — *Δ_6-Dimethyl-1,3-cyklohexen* (*Tetrahydro-m-xylol*), wasserhelle, nach Lg. und Bzl. riechende Fl., Kp_{750}. 124—125°, D^{18}_{4}. 0,8005, n_D = 1,443, identisch mit dem früher (LIEBIG's Ann. **289**. 156; C. **96**. I. 309) beschriebenen *Dihydro-m-xylol*. — *Dibromid des Dimethyl-1,3-cyklohexens*, hellgelbes Öl, Kp_6. 106—107°, $D^{18,5}_{4}$. 1,5390. — *Dimethyl-1,3-cyklohexan* (*Hexahydro-m-xylol*), Kp_{744}. 120°, D^{18}_{4}. 0,7736, n_D = 1,4270, giebt beim Erwärmen mit HNO_3 = H_2SO_4 Trinitro-m-xylol, F. 172—174° (vergl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 780; C. **95**. I. 1113.)

IV. Abschnitt. Über symmetrisches Menthol (gemeinschaftlich mit G. **Wiedermann**). *Cismethyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5* (*Cis-s-menthol*), aus dem früher als Tetrahydro-1,3,5-carvakrol beschriebenen Prod., welches im wesentlichen Trans-s-menthol ist (vergl. Einleitung), mit HJ, Zinkstaub und Eg. dargestellt, farbloses, ähnlich wie Menthol riechendes Öl, Kp_{749}. 224—225°, Kp_{760}. 226—227° (korr.), $D^{18,6}_{4}$. 0,9020, n_D = 1,46454, wird bei —20° zähflüssig, aber nicht fest. — *Acetylderivat des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5* (*s-Menthylacetat*), Kp_{753}. 235—236°. — *Phenylurethan des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5*, F. 88°, ll. in Ä., A. und Chlf., l. in Lg., unl. in W. — *Chlorid des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5*, $C_{10}H_{19}Cl$, farbloses Öl, Kp_{12}. 94—96°, D^{14}_{4}. 0,9720. — *Bromid des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5* (*s-Menthylbromid*), $C_{10}H_{19}Br$, Kp_{12}. 104—106°, D^{15}_{4}. 1,1992. — *Jodid des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5* (*s-Menthyljodid*), $C_{10}H_{19}J$, Kp_{12}. 133—134°, D^{16}_{4}. 1,4016. — *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5* (*s-Menthon*), farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp_{749}. 220°, Kp. 222° (korr.), D^{18}_{4}. 0,9040, n_D = 1,45359. — *Semicarbazon des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5*, F. 176—177°, fast unl. in Lg., Ä. und k. W. — *Semicarbazon des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5* (*s-Menthenonsemicarbazon*), F. 166—167°. — *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen* (*m-Menthen*), ligroinartig riechende Fl., Kp_{746}. 167—168°, Kp. 169—170° (korr.), D^{16}_{4}. 0,8197, n_D = 1,45609. — *Dibromid des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen* (*m-Menthendibromid*), $C_{10}H_{18}Br_2$, Kp_{19}. 153—155°, D^{16}_{4}. 1,5210. — *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexan* (*m-Menthan*), Kp_{756}. 167—168°, D^{14}_{4}. 0,8033, n_D = 1,44204.

V. Abschnitt. Berichtigung über Tetrahydrophenole und Dihydrobenzole (gemeinschaftlich mit **K. Wedemeyer**). Vf. berichtet in diesem Abschnitt über Wiederholungen der früheren Unters., durch welche die früheren Tetrahydrophenole als Hexahydroverbb. erkannt wurden (s. Einleitung). Eingehende quantitative Verss. zeigten, dafs der Gehalt der früheren Prodd. an Tetrahydroverbb. nur ein geringer war. — Die bei der Oxydation der Transhexanole erhaltenen Hexanone zeigten genau die Eigenschaften der oben beschriebenen Ketone. Die Semicarbazone dieser beiden Ketonreihen (aus Trans- u. Cishexanolen) zeigten annähernd denselben F. — Vf. beschreibt ferner Reduktionsverss. des Dimethylcyklohexenons mit Na und feuchtem Ä. Auch hierbei entstehen das Hexanol, daneben pinakon- u. ätherartige Verbb. — Die aus den Hexanolen gewonnenen Cyklohexanone liefern bei der Reduktion mit Na und A. in der Siedehitze die reinen Transhexanole, deren Eigenschaften etwas von den Eigenschaften sowohl der direkt gewonnenen Transhexanole, als auch der Cishexanole abweichen. *Transmethyl-1-cyklohexanol-5*, Kp. 174—175° (korr.), $D^{16,5}$. 0,9228, n_D = 1,458 95. — *Transdimethyl-1.3-cyklohexanol-5*, Kp. 187 bis 187,5° (korr.), D^{16}. 0,9019, n_D = 1,457 39. — *Transmethyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5*, Kp. 227—228° (korr.), D^{22}. 0,8989, n_D = 1,459 65. — Die aus den Hexanolen mittels P_2O_5 gewonnenen Hexene zeigten folgende Eigenschaften: *Methylcyklohexen*, Kp. 105—106° (früher als Cyklohexadien, Kp. 106—107°, beschrieben). — *Dimethylcyklohexen*, Kp. 125°, korr. (früher 123°). — *Methylisopropylcyklohexen*, Kp. 169°, (korr.) (früher 171—172°).

Direkte Überführung der Cyklohexenone in Cyklohexanone. Dieselbe läfst sich auch durch Einw. von HJ u. Red. der Jodide mit Zn u. Eg. bewirken.

Ausbeute 20%. Daneben entstehen Hexanole u. jodhaltige Verbb. Bei Bestimmung der FF. der Semicarbazone der so dargestellten, durch Disulfitverbb. gereinigten Hexanone ergeben sich Abweichungen gegen die oben angegebenen Daten, woraus sich ergiebt, daſs die Semicarbazone zur Charakterisierung wegen des Auftretens stereoisomerer Verbb. nicht geeignet sind.

VI. Abschnitt. Synthese und Konstitution des Isophorons (gemeinschaftlich mit **C. Fischer**). *Trimethyl-1.3.3-cyklohexenon-5 (Isophoron)*, aus Mesityloxyd und Acetessigester (cf. Einleitung) gewonnen, ist identisch mit dem aus Aceton entstehenden Isophoron (vgl. KERP, LIEBIG's Ann. **290**. 123; C. **96**. I. 812). Das reine, synthetische Isophoron zeigt Kp_{751}. 212—213°, Kp_{760}. 213—214° (korr.), D^{18}_{4}. 0,9228, n_D = 1,4766, fast unl. in W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Isophoronsemicarbazon*, weiſse Nadeln, F. 186°. — *Phenylhydrazon des Isophorons*, F. 68—69°. — *Isophoronoxim*, F. 74—75°, Kp_{16}. 134°, Kp_{40}. 153°. — *Benzoylderivat des Isophoronoxims*, $C_{16}H_{19}NO_2$, weiſse Nadeln, F. 99°, ll. in A. u. Ä. — *Trimethyl-1.3.3-chlor-5-cyklohexadien*, $C_9H_{13}Cl$, aus Isophoron u. PCl_5 dargestellt, wasserhelle Fl., Kp_{12}. 62°. — *Trimethyl-1.3.3-amino-5-cyklohexen (Isophorylamin)* bildet sich bei Einw. von Na auf eine alkoh. Lsg. von Isophoronoxim, Kp_{16}. 77°. — Chlorhydrat, weiſse Krystalle, zers. bei 200°, ll. in W., A., Chlf., unl. in Lg. u. trockenem Ä. — Chloroplatinat, swl. Salz. — *Benzoylderivat des Isophorylamins*, weiſse Nadeln, F. 122°, unl. in W. — *Transdihydroisophorol* (VIII.) entsteht bei Reduktion des Isophorons mit Na und A., F. 34,5°, Kp_{15}. 95°, Kp_{770}. 196,5°, D^{40}_{4}. 0,8778, riecht ähnlich wie Menthol. — *Cisdihydroisophorol* (VIII.), durch Einw. von HJ, Zn und Eg. auf die Transverb. erhalten, ölige Fl., Kp_{12}. 92°, Kp_{750}. 201—203°, Kp. 202—204° (korr.), D^{16}_{4}. 0,9006, D^{40}_{4}. 0,8906, n_D = 1,4550. — *Acetylderivat der beiden Dihydroisophorole*, Kp. 209—210°. — *Dihydroisophoron*, aus beiden Isophorolen entstehend, wasserhelle Fl. von pfefferminzartigem Geruch, Kp_{752}. 189—190°, Kp_{760}. 188,5 bis 189,5° (korr.), D^{15}_{4}. 0,8923, n_D = 1,4455. — *Dihydroisophoronoxim*, F. 58°, ll. in A. — *Semicarbazon des Dihydroisophorons*, F. 204°. — *Trimethyl-1.3.3-cyklohexen* (IX. oder X.), aus Trimethylcyklohexanol mit P_2O_5 erhalten, wasserhelle, ligroinartig riechende Fl., Kp_{759}. 139—141°, D^{28}_{4}. 0,7981, n_D = 1,4453, hat dieselben Eigenschaften wie TIEMANN's i-Geraniolen (cf. oben). — *Jodid des Dihydroisophorols*, $C_9H_{17}J$, Kp_{12}. 97—98°, D^{20}_{4}. 1,3804. — *Trimethyl-1.3.3-cyklohexan*, aus dem Jodid mit Zn u. Eg. dargestellt, Kp_{770}. 137,5—138,5°, Kp_{760}. 137—138° (korr.), D^{15}_{4}. 0,7848, n_D = 1,4324. (LIEBIG's Ann. **297**. 113—203. 29/8. [11/6.] Heidelberg. Univ.-Labor.)

HESSE.

E. Beckmann, *Zur Kenntnis der N-Alkylhydroxylamine.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf N-Benzylaldoxim entsteht ein Carbanilidoprod., F. 123°. Neben dieser Verb. wurde in einigen Fällen von H. GOLDSCHMIDT ein zweites Produkt, F. 167°, beobachtet, welches seine Entstehung, wie Vf. nachweist, einer primären Abspaltung von β-Benzylhydroxylamin verdankt; denn dieses zweite Prod., F. 167°, entsteht sowohl bei der Einw. von Phenylisocyanat auf die N-Benzylaldoxime des Formaldehyds, Propionaldehyds u. Anisaldehyds, als auch bei der Einw. von Phenylisocyanat auf N-Benzylhydroxylamin selbst. Die Verb. F. 167° entsteht durch Addition nach der Gleichung:

$$OC:N\cdot C_6H_5 + C_7H_7HNOH = C_7H_7N{<}^{CO\cdot NHC_6H_5}_{OH}$$

und ist als *β-Benzyl-β-carbanilidohydroxylamin* (*N-Oxybenzylphenylharnstoff*) aufzufassen. Bewiesen wird diese Auffassung dadurch, daſs man durch Benzylierung obigen Prod. eine Verb. erhält, welche auch aus dem α-Benzylhydroxylamin durch folgeweise Behandlung mit Phenylisocyanat und Benzylchlorid dargestellt werden kann. Die Benzoylverb. des Carbanilidoprod. ist einer merkwürdigen Umlagerung

fähig, bei welcher die Benzoyl- u. die Carbanilidogruppe ihre Plätze wechseln. Ein ähnlicher Platzwechsel ist auch beim Benzoat der von Phenylhydroxylamin abgeleiteten Verb. zu beobachten. — Wie auf Phenylisocyanat wirken die Alkylhydroxylamine auch auf Senföle, hier entstehen in manchen Fällen Sulfoharnstoffe, in anderen die Harnstoffe selbst.

Gemeinschaftlich mit **B. Goetze**: *Einige N-Benzylaldoxime der Fettreihe.* Aus Formaldehyd und freiem N-Benzylaldoxim in alkoh.-äther. Lsg. entsteht *N-Benzylformaldoxim*, $H_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot C_7H_7$, F. 116°, aus A. Analog werden dargestellt *N-Benzylpropionaldoxim*, $C_2H_5\cdot\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot C_7H_7$, F. 106°, wl. in Ä., ll. in A., u. *N-Benzylönanthaldoxim*, $C_6H_{13}\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot C_7H_7$, Blättchen, F. 85°, ll. in A., l. in Ä. Alle diese Verbb., sowie auch die N-Benzylaldoxime des Benzaldehyds und Anisaldehyds liefern infolge sekundärer Zers. mit Phenylisocyanat die Verb. F. 167°.

Gemeinschaftlich mit **F. Schönermark**: *β-Carbanilido-β-benzylhydroxylamin (N-Oxybenzylphenylharnstoff)*, $(C_6H_5NH\cdot CO\cdot \underset{OH}{N}\cdot CH_2C_6H_5)$, *u. Derivate.* Diese Verb., F. 167°, erhält man am besten aus β-Benzylhydroxylamin selbst u. Phenylisocyanat in wasserfreiem Bzl., sie wird durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt, entwickelt beim Erhitzen Phenylisocyanat, spaltet mit konz. HCl N-Benzylhydroxylamin ab und wird durch Eisenchlorid blau gefällt. Durch Einw. von Halogenalkyl und Natriummethylat werden dargestellt *Methylverbindung*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\OCH_3\end{matrix}$, F. 87°, aus A., unl. in KOH, *Äthylverbindung*, $C_6H_5NHCON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\OC_2H_5\end{matrix}$, Nadeln aus Eg., F. 74°, *Benzylverbindung*, $C_6H_5NH\cdot CON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\OC_7H_7\end{matrix}$, F. 107°, aus Methylalkohol. Die letztere Verb. erhält man auch auf dem folgenden Wege (Konstitutionsbeweis): „α-Benzylhydroxylamin liefert mit Phenylisocyanat eine O-benzylierte Verb. (F. 107°), welche durch Benzylchlorid und Natriumäthylat in die oben auf andere Weise erhaltene Verb. $C_6H_5NHCON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\OC_7H_7\end{matrix}$ übergeführt werden kann." Die isomere *β-Dibenzylverbindung*, zum Vergleich *aus β-Dibenzylhydroxylamin und Phenylisocyanat* hergestellt, schm. bei 117°. Behandelt man die Carbanilidoverb., F. 167°, mit Benzoylchlorid und NaOH, so entsteht die *α-Benzoylverbindung*, $C_6H_5NHCON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\OCOC_6H_5\end{matrix}$, F. 120°, aus Methylalkohol, welche von Natriumalkoholat unter Rückbildung der Carbanilidoverbindung, F. 167°, verseift wird, kocht man dagegen die Carbanilidoverbindung mit Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg., so entsteht die *β-Benzoylverbindung* $C_6H_5CON\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\O\cdot CONHC_6H_5\end{matrix}$, F. 140°, welche auch durch Einw. von Phenylisocyanat auf β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin, $C_6H_5CO\cdot\underset{OH}{N}\cdot C_7H_7$, erhalten werden kann und durch KOH zur letztgenannten Verb. verseift wird. Mittels Phenylsulfonchlorid und NaOH erhält man die *Phenylsulfonverbindung*, $C_6H_5NHCO\cdot N\Big\langle\begin{matrix}C_7H_7\\O\cdot SO_2C_6H_5\end{matrix}$, Nadeln aus Eg., F. 120°.

Gemeinschaftlich mit **H. König**: *β-Anisylhydroxylamin u. dessen Derivate.* Durch

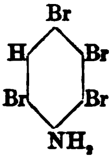
Spaltung des N-Anisylbenzaldoxims, $C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot N}\cdot CH_2\cdot C_6H_4OCH_3$, mit h. HCl erhält man ein Chlorhydrat, F. 167°, welches durch Soda in *β-Anisylhydroxylamin*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NHOH$, Blättchen aus Ä., F. 76°, l. in A., Bzl. u. PAe., übergeführt wird und mit Phenylisocyanat *N-Oxyanisylphenylharnstoff*, $C_6H_5NH\cdot CO\cdot \underset{OH}{N}\cdot CH_2\cdot C_6H_4OCH_3$, F. 161°, aus A., l. in Bzl., ll. in Ä., Naphtalin und Phenol, liefert. Die letztere Carbanilidoverbindung kann analog der obigen substituiert werden: ***Methylverbindung***, $C_6H_5NHCON<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4OCH_3\\ OCH_3\end{matrix}$, F. 105°, analoge *Äthylverbindung*, F. 92°, analoge *Benzylverbindung*, F. 85°. Die Benzylverb. kann auch (wie oben) aus α-Benzylhydroxylamin durch folgeweise Behandlung mit Phenylisocyanat und Anisylchlorid dargestellt werden. Durch Einw. von Benzoylchlorid u. NaOH erhält man aus der Carbanilverb. die *Benzoylverbindung* $C_6H_5NHCO\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4OCH_3\\ OCO\cdot C_6H_5\end{matrix}$, F. 134°, kann diese aber nicht in die isomere Verb. umlagern. Letztere wird auf folgendem Wege dargestellt: Die *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_5CO\cdot \underset{O\cdot COC_6H_5}{N}\cdot C_7H_6OCH_3$, F. 64°, aus A., wird durch Natriumalkoholat in α-Stellung verseift und das Verseifungsprod. mit Phenylisocyanat in die *α-Carbanilido-β-benzoylverbindung*, Blättchen, F. 92°, übergeführt.

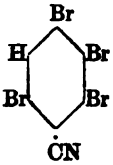
Gemeinschaftlich mit **F. Schönermark**: *Analoge Derivate des Phenylhydroxylamins.* Aus Phenylhydroxylamin und Phenylisocyanat in Bzl.-Lsg. erhält man die Carbanilidoverbindung des β-Phenylhydroxylamins, den *N-Oxydiphenylharnstoff*, $C_6H_5NH\cdot CO\cdot \underset{OH}{N}\cdot C_6H_5$, Nadeln aus PAe., F. 125°, dessen *Methylverbindung*, $C_6H_5NH\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}C_6H_5\\ OCH_3\end{matrix}$, bei 74° schm. Wird dieser Oxyharnstoff mit Benzoylchlorid u. NaOH behandelt, so entsteht die *α-Benzoylverbindung*, $C_6H_5NHCON<\begin{matrix}C_6H_5\\ OCOC_6H_5\end{matrix}$, F. 100°, aus A., wird er dagegen mit Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. gekocht, so entsteht die *β-Benzoylverbindung*, $C_6H_5CON<\begin{matrix}C_6H_5\\ OCO\cdot NHC_6H_5\end{matrix}$, F. 127°. Zum Beweis der Konstitution wird die letztere Verb. auch auf dem folgenden Wege dargestellt: Durch Einw. von Benzoësäureanhydrid auf β-Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in Ä.-Lsg. entsteht neben *α-β-Dibenzoylphenylhydroxylamin* (*Phenyldibenzhydroxamsäure*), $C_6H_5CO\cdot N<\begin{matrix}C_6H_5\\ OCOC_6H_5\end{matrix}$, F. 118—119°, ll. in Ä., das *α-Monobenzoyl-β-phenylhydroxylamin* (*Phenylmonobenzhydroxamsäure*), $C_6H_5CO\underset{OH}{N}\cdot C_6H_5$, F. 120—121°, welches mit Phenylisocyanat die ölige β-Benzoylverb., F. 127°, liefert. — *Thiocarbanilidoverbindungen der β-Alkylhydroxylamine.* Wird zu HCl-Benzylhydroxylamin erst Soda und dann unter Verwendung einer Kältemischung Phenylsenföl gegeben, so erhält man *β-Thiocarbanilido-β-benzylhydroxylamin* (*N-Oxybenzylphenylthioharnstoff*), $C_6H_5NH\cdot CS\cdot \underset{OH}{N}\cdot C_7H_7$, F. 131—132°, aus Eg., wird dagegen erst das Senföl u. dann Soda zugesetzt, so entsteht lediglich Benzylphenylthioharnstoff. Bei den Verss., das Thiocarbanilidoprod., F. 131—132°, zu benzoylieren oder zu benzylieren, entsteht lediglich *Benzylphenylharnstoff*, F. 168°. Analog verhält sich das analog bereitete *β-Thiocarbanilido-β-phenylhydroxylamin* (*N-Oxydiphenylthioharnstoff*), $C_6H_5NH\cdot CS\cdot N(OH)\cdot C_6H_5$, F. 111°, das beim Kochen mit A. in Diphenylsulfoharnstoff, beim Erwärmen mit NaOH in Diphenylharnstoff übergeht. Analog werden bereitet *Thio-*

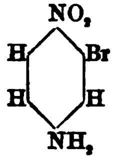
carballylamido-β-phenylhydroxylamin (*N-Oxyallylphenylthioharnstoff*), $C_3H_5NH \cdot CS \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$, F. 98°, und *Thiocarbmethylamido-β-phenylhydroxylamin* (*N-Oxymethylphenylthioharnstoff*), $CH_3NH \cdot CS \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$, F. 146°. Beide letztgenannten Verbb. liefern bei Benzoylierungsverss. lediglich die entsprechenden schwefelfreien Harnstoffe. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 71—93. 11/8. [Juni.] Erlangen. Univ. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) FROMM.

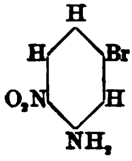
Ad. Claus u. R. Wallbaum (178.), *Über die Diazotierung höher substituierter Aniline und über die ihnen entsprechenden Benzonitrile.* Wie höher substituierte Benzonitrile oft nur noch sehr schwer oder gar nicht mehr verseifbar sind, so sind auch höher substituierte Aniline oft nur sehr schwer diazotierbar. Um solche schwierige Diazotierungen erfolgreich durchführen zu können, hat einer der Vff. früher empfohlen, die Diazotierung in reinem Schwefelsäurehydrat vorzunehmen. In der vorliegenden Arbeit wird zur Durchführung schwieriger Diazotierungen als neues Hilfsmittel die Verwendung eines stark wirkenden Rührwerkes empfohlen. Alle die folgenden Diazotierungen sind mit Hilfe eines solches Rührwerkes durchgeführt.

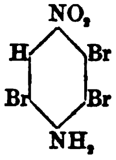
2·3·4·6-Tetrabromanilin (I.), F. 115°, durch Bromierung des m-Bromanilins in Eg.-Lsg. gewonnen, kann so in 40%ig. HCl diazotiert und dann mit Kupfercyanürlsg. zu *2·3·4·6-Tetrabrombenzonitril* (II.), farblose Nadeln aus A., F. 123°, auf keine Weise verseifbar, umgesetzt werden. Wird das 2·3·4·6-Tetrabrombenzonitril sublimiert, so verwandelt es sich merkwürdigerweise in Blättchen, F. 102°, welche durch Umkrystallisieren aus A. sich wieder in die Verb. F. 123° zurückverwandeln.

I.


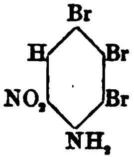
II.


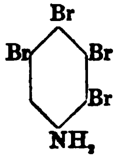
III.


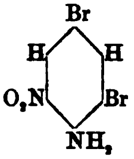
IV.


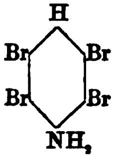
V.


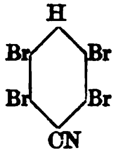
Durch Bromieren in Eg.-Lsg. wird das m-Brom-p-nitranilin (III.), F. 172°, in *Di-o-m-tribrom-p-nitranilin* (V.), F. 131°, u. das m-Brom-a-o-nitranilin (IV.), F. 151°, in das *o-m-p-Tribrom-a·o-nitranilin* (VI.), F. 161°, verwandelt. Sowohl die Verb. V., als auch die Verb. VI. liefern bei der Diazotierung und Behandlung mit Kupferbromür nicht ohne Schwierigkeiten dasselbe *2·3·4·5-Tetrabromnitrobenzol*, F. 107°, welches durch Zinnchlorür und HCl zu *vicin.* *(2·3·4·5)-Tetrabromanilin* (VII.),

VI.


VII.


VIII.


IX.


X.


Nadeln aus A., F. 122°, reduziert werden kann. Auch die Verb. VII. kann nicht ohne Schwierigkeiten diazotiert und über die Diazoverb. in *vicin.* *Tetrabrombenzonitril*, Nädelchen aus A.; F. 124°, unverseifbar, übergeführt werden. — Durch Diazotierung des o-p-Dibrom-a·o-nitranilins (VIII.), F. 127° von KÖRNER, sowohl in reinem Schwefelsäurehydrat, als auch in konz. HCl oder HBr unter Rühren u. entsprechende Verarbeitung des Diazoprod. entsteht *o-m-m-Tribromnitrobenzol*, Nädelchen, F. 81° (KÖRNER giebt merkwürdigerweise F. 119° an), welches durch Zinnchlorür und HCl

zu *o-m-m-Tribromanilin*, Nädelchen aus A., F. 91°, reduziert werden kann. Das o-m-m-Tribromanilin reagiert bei allen Verss. bisher nur mit 2 Mol. Brom unter B. von Pentabromanilin. — Aus p-Nitranilin und 2 Mol. Brom in Eg.-Lsg. erhält man 2,6-Dibrom-4-nitranilin, F. 202°, welches mit der von Vff. gegebenen Methode (Rührwerk) leicht diazotiert und in 3·4·5-Tribromnitrobenzol, F. 112°, übergeführt werden kann. Auch das symm. Tetrabromanilin (IX.) kann nach der neuen Methode (Rührwerk) nunmehr diazotiert u. in *symm. Tetrabrombenzonitril* (X.), glänzende Nädelchen, F. 124°, oder das entsprechende Phenol, F. 246°, übergeführt werden. Verss., die Diazogruppe dieser Verb. gegen Brom auszutauschen, führen zu Gemengen, aus welchen Penta- und Hexabrombenzol isoliert werden können. — Die drei isomeren Tetrachloraniline sind im allgemeinen leichter diazotierbar, als die entsprechenden Bromverbb.; ihre Diazosalze wurden in die Nitrile übergeführt. *Symm. Tetrachlorbenzonitril*, Nadeln, F. 72°, *benachbartes Tetrachlorbenzonitril*, Nadeln, F. 84°, *asymm. Tetrachlorbenzonitril*, Nadeln, F. 81°. — In einem Nachtrag: *Zur Theorie der Diazosulfitderivate* giebt CLAUS an, daſs es noch in keinem Falle gelungen ist, aus den Diazochloriden das erste Umsetzungsprod. mit Kaliumsulfit zu isolieren u. polemisiert dann gegen HANTZSCH. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 48—70. 11/8. [Juli.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) FROMM.

H. Erdmann, *Untersuchungen über die Bestandteile des Rosenöles und verwandter ätherischer Öle.* I. **H. Erdmann** und **E. Erdmann**, *Über Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols*, $C_{10}H_{17}OH$. Das *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_{10}H_{17}$, welches H. ERDMANN und HUTH (J. pr. Chem. [2.] **53**. 42; C. **96**. I. 312), aus Rosenöl, Geraniumöl, Palmarosaöl u. Citronellöl erhalten haben, schm. ganz rein bei 82,2° und kann durch alkoh. KOH unter Abspaltung von CO_2 zu Rhodinol und Diphenylamin verseift werden. Es gelingt indessen auf diese Art nicht, ganz reines Rhodinol zu erhalten; denn durch Dest. mit Wasserdampf wird das Rhodinol nicht ganz vom Diphenylamin befreit und darf andererseits nicht mit Mineralss. behandelt werden, da es als ungesättigte Verb. nicht unerhebliche Quantitäten der SS. aufnimmt. Ganz *reines Rhodinol* erhält man auf dem folgenden Wege. Aus rhodinolphtalsaurem Silber wird durch NaCl das Silber abgeschieden, die entstehende Lsg. von rhodinolphtalsaurem Natrium wird mit Alkali gespalten und das Rhodinol mit Dampf übergetrieben. So gereinigtes Rhodinol ist eine angenehm nach Rosen riechende Fl., Kp_{16}. 110,5—111° (korr.), D^4_{16}. 0,8812, nicht ohne Zers. destillierbar und entspricht genau der Formel $C_{10}H_{18}O$. Rhodinol verbindet sich sowohl mit Chlorcalcium, als mit Chlorlithium; die erstere Verb. kann krystallisiert erhalten werden. Reines Rhodinol durch W. aus der Chlorcalciumverb. abzuspalten, gelingt nach Vff. nicht, da dem so dargestellten A. stets organ. Chlorverbindungen von fadem Geruch beigemengt sind. Rhodinol giebt eine Farbenrk. mit konz. H_2SO_4, zu deren Ausführung eine alkoh. Lsg. des zu untersuchenden Öles mit H_2SO_4 unterschichtet wird; die H_2SO_4 wird hierbei orangegelb; bei sanftem Bewegen des die Mischung enthaltenden Schälchens entsteht an der Grenzzone eine rotviolette Färbung, welche bei völliger Durchmischung verschwindet. Linalool zeigt eine ähnliche Färbung, welche aber unbeständiger ist, und rasch in Braun übergeht, Citronellol reagiert schwächer und giebt eine mehr blaue Grenzzone. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 1—5. 11/8.) FROMM.

II. **H. Erdmann** u. **P. Huth**, *Über einige charakteristische Derivate des Rhodinols*, $C_{10}H_{17}OH$. Rhodinol verbindet sich mit Diphenylcarbaminsäurechlorid zu dem charakteristischen Rhodinoldiphenylurethan. *Diphenylcarbaminsäurechlorid*, $(C_6H_5)_2N \cdot COCl$, Krystalle aus A., F. 84—85°, erhält man durch Einw. von Phosgen auf Diphenylamin in Chlf.-Lsg.; hierbei entsteht als Nebenprod. Diphenylaminchlorhydrat. Will man die B. dieses Nebenprod. vermeiden u. alles Diphenylamin in das Chlorid

verwandeln, so empfiehlt sich, zur Bindung der HCl wasserfreies Pyridin zuzusetzen. — Erhitzt man Diphenylcarbaminchlorid mit reinem Rhodinol in Ggw. von Pyridin $2^1/_2$ Stdn. im Wasserbade und destilliert das beim Erkalten erstarrende Prod. mit Dampf, so geht lediglich Diphenylamin in das Destillat über, und im Rückstand bleibt *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$, Säulen aus A., F. 82,2°, unl. in W., swl. in k. A., l. in H_2SO_4 mit goldgelber, in Ggw. von HNO_3 mit blauer Farbe. Dies Urethan addiert Brom, wird aber auch leicht von Brom substituiert u. gespalten, so dafs man als letztes Prod. Hexabromdiphenylamin, F. 218°, isolieren kann. Durch KOH wird das Urethan in Rhodinol und Diphenylamin gespalten. — *p-Ditolylcarbaminchlorid*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2N\cdot COCl_4$, F. 103°, aus p-Ditolylamin u. Phosgen in Chlf.-Lsg. und in Ggw. von Pyridin reagiert mit Rhodinol merkwürdigerweise nicht. — *β-Dinaphtylcarbaminchlorid*, $(C_{10}H_7)_2N\cdot COCl$, F. 151°, wird analog, aber ohne Pyridinzusatz, bereitet und liefert mit Rhodinol das *Rhodinoldinaphtylurethan*, Krystalle aus Aceton, F. 105—107°. — *Phenylbenzylcarbaminchlorid*, $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N\cdot COCl$, Krystalle aus Chlf., aus Benzylanilin und Phosgen in Chlf.-Lsg. liefert ein öliges *Rhodinolphenylbenzylurethan*. — Weder A., noch Linalool, noch Terpineol, noch Amylenhydrat reagieren mit Diphenylcarbaminchlorid, wohl aber *Citronellol* unter B. eines öligen Diphenylurethans. — Wird Rhodinol mit Säurechloriden in Ggw. von Pyridin zur Rk. gebracht, so erhält man nicht selten die Rhodinolester. So erhält man *Rhodinolbenzoësäureester*, Kp_{12}. 194—195°, und auch *Rhodinolacetat*. Wird Rhodinol mit Phtalsäureanhydrid so lange im Wasserbade erhitzt, bis klare Lsg. eintritt, so entsteht *Rhodinolphtalsäure*, $C_{10}H_{17}O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COOH$, farbloses, dickflüssiges Öl, fast unl. in W., von bitterem Geschmack, deren Silbersalz, $C_{18}H_{21}Ag$, in A.-Lsg. durch NH_3 u. Silbernitrat gewonnen wird. Das Silbersalz wird gereinigt durch Lösen in Bzl. und Fällen mit acetonfreiem Methylalkohol u. bildet so weifse Prismen, F. 133°, welche sich im direkten Sonnenlicht bräunen, swl. in W., l. in A., sll. in Chlf. und Bzl. sind und sich beim Umkrystallisieren aus A. oder bei langem Aufbewahren langsam zers. Durch Umsetzungen des Silbersalzes mit Halogenalkylen werden dargestellt: *rhodinolphtalsaures Methyl*, *rhodinolphtalsaures Äthyl* u. *rhodinolphtalsaures Benzyl*, farbloses Öl, das durch Anilin in Phtalanil verwandelt wird. — Mit Camphersäureanhydrid reagiert Rhodinol viel schwerer, als mit Phtalsäureanhydrid, mit den halogensubstituierten Phtalss. und mit Naphtals. gar nicht. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 6—27. 11/8.) FROMM.

III. **H. Erdmann** u. **P. Huth**, *Über Vorkommen und Nachweis des Rhodinols*, $C_{10}H_{17}OH$, *in ätherischen Ölen*. Vermutet man in einer Substanz nach Geruch, Kp. oder der Schwefelsäureprobe Rhodinol, so kann man zum Nachweis 1 g desselben mit 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin 2 Stdn. lang im Reagensglase im sd. Wasserbade erhitzen, dann das Prod. mit Wasserdampf behandeln und den Rückstand von Rhodinoldiphenylurethan aus seinem 30-fachen Gewicht an A. umkrystallisieren. Ist neben Rhodinol Citronellol zugegen, so wird der F. des Rhodinoldiphenylurethans durch gleichzeitig gebildetes flüssiges Citronelloldiphenylurethan stark heruntergesetzt und die Ausbeute beeinträchtigt. Obwohl die im Handel vorkommenden Prodd. schon bei Anwendung dieser Methode oft positive Resultate geben, empfehlen Vff. dennoch, die Öle zuerst im Vakuum zu destillieren, vorausgesetzt, dafs hinreichende Mengen vorhanden sind. Positive Resultate erhalten Vff. mit der oben erwähnten Methode bei türkischem und deutschem Rosenöl, bei französischem und syrischem Geraniumöl u. solchem von der Insel Bourbon (Réunion), bei Gingergrasöl, Citronellöl, türkischem Palmarosaöl, bei Neroliöl bigarade und bei portugies. Neroliöl. In manchen Fällen ist nach Vff. eine Vorreinigung der Öle durch Acetylierung nach MONNET zu empfehlen. Die Methoden von HALLER u. DODGE, sowie die Methode, welche sich auf die Verwendung von Camphers. gründet, verwerfen Vff.

als unbrauchbar. In dem Geraniol von SCHIMMEL u. Co. weisen Vff. einen höher sd., chlorhaltigen Anteil nach, das Handelsrhodinol von der Soc. chim. des Usines du Rhone enthält viel Citronellol. Um Citronellol näher zu charakterisieren, stellen Vff. die folgenden Verbb. dar: *Citronellolphtalsäure*, $C_{10}H_{19}OOC \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bildet ein Silbersalz, F. 120—124°, einen flüssigen Methylester u. einen Benzylester, welcher bei der Titration nur zwei Atome Brom aufnimmt. *Citronelloldiphenylurethan*, nicht flüchtiges, in W. unl. Öl. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 27—42. 11/8.) FROMM.

IV. **H. Erdmann**, *Notiz über die Darstellung des Mentholcarbonats.* Mentholcarbonat, welches bisher nur durch umständliches Verf. gewonnen werden konnte, erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man zu einer Lsg. von Menthol und Pyridin in Chlf. Phosgen, gleichfalls in Chlf.-Lsg., tropfen läfst, u. nach einem Tage das Prod. mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand besteht aus Mentholcarbonat u. bildet weifse Prismen aus A., F. 105°. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 43. 11/8.) FROMM.

V. **H. Erdmann**, *Notizen zu den vorstehenden Abhandlungen.* Citronellol ist nach Vf. nicht als Parfüm zu betrachten; er ist ständiger Begleiter des Rhodinols u. hat für letzteren eine konservierende Wirkung. Vf. tritt dafür ein, dafs dem Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, welcher das Hauptparfüm bildet, der Name *Rhodinol* verbleibe, und dafs alle anderen Namen fallen gelassen würden. (J. pr. Chem. [2.] **56**. 44—47. 11/8. [Juni.] Halle a. S.) FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

Dyer, *Analysen von japanischem Ingwer.* 1. Unbearbeiteter u. 2. Ingwer nach dem Waschen und Zubereiten für den Verkauf enthielten:

	1. Prozente	2. Prozente
Gesamtasche	4,4	3,8
Lösliche Asche	1,6	1,3
Wss. Extrakt	12,6	9,2
Asche des wss. Extraktes	2,6	2,0
Äther. Öl	0,7	0,5
Festes äther. Extrakt	4,4	4,3
Alkoh. Extrakt nach dem äther. Extrah.	5,6	3,7

(Analyst **1896**. 309; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 45.) PROSKAUER.

Nutrol. Nach Angabe der Fabrikanten (KLEWE & Co. in Dresden) enthält das Nutrol in 18,5 g ungefähr:

Wasser	Dextrose	Maltose	Dextrin	HCl	Pepsin (dialysiert)	Bromelin
3,37	7,2	6,25	1,56	0,05	0,031	0,031.

R. FRESENIUS fand im Nutrol in Prozenten:

Wasser	Asche	Freie S. (als HCl)	N-Subst.	Dextrin	Zuckerarten
22,26	0,347	0,226	0,375	10,91	65,88.

C. BISCHOFF fand darin:

Wasser	Trockensubstanz	Asche	N-Substanz	Dextrin	Reduzierter Zucker
16,95	83,05	0,626	0,262	12,018	70,144%.

(Pharm. Centr.-H. **38**. 66; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 119—20.) PROSK.

K. Gorter, *Über die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria.* (Forts. von S. 429.) *Baptisin* liefert beim vorsichtigen Schm. mit KOH neben Spuren von Guajakol hauptsächlich Brenzkatechin, Resorcin und Ameisens. Auf Frösche wirkt es nicht giftig. — Die Oxydation von *Baptigenin* mit Permanganat in saurer Lsg. gab nur sehr geringe Mengen einer kryst. Substanz; in alkal. Lsg. k. oxydiert (10%ig. Natronlauge und 4%iger Permanganatlösung) wurden neben einem piperonalähnlich riechenden Körper blendend weiße Prismen einer Verb. vom F. 212—214° (sublimiert) erhalten, während durch h. alkal. Oxydation zwei sublimierbare Verbb., F. 218—219° u. F. 209—215°, entstanden. Baptigenin giebt, mit 5%ig. Natronlauge erhitzt, eine harzige M., aus welcher durch sd. Lg. (oder Bzl.) eine neue Verb., das *Baptigenetin*, in silberglänzenden Blättchen, $C_{12}H_{10}O_4$, F. 148°, gewonnen wird. Dieselbe wurde früher (l. c.) schon durch Einw. von NaOH auf Acetylbaptigenin dargestellt. Baptigenetin ist ll. in A., Chlf., Ä., Eg., zl. in h. Lg., swl. in W., unl. in CS_2, wird mit H_2SO_4 anfangs olivengrün, dann violett, mit $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt u. ist optisch inaktiv. Es liefert beim Acetylieren *Diacetylanhydrobaptigenetin*, $C_{12}H_6O_3(C_2H_3O)_2$, tafelförmige Krystalle, F. 192—194°.

Baptitoxin (= Cytisin). Darst.: Die mit A. extrahierte Wurzel von Baptisia tinct. wurde mit HCl-haltigem w. W. behandelt und aus dem sauren mit NaOH alkal. gemachten Auszug das Alkaloid durch Chlf. ausgeschüttelt. Durch Lösen des vom Chlf. befreiten Rohalkaloids in absol. A. und Versetzen mit 50%ig. HNO_3 gewinnt man das salpetersaure Baptitoxin in weißen Blättchen (1,2 g aus 4,1 kg Wurzel). Die Eigenschaften der Base und die Darst. ihrer Salze erwiesen die völlige Identität mit dem Cytisin. (Arch. der Pharm. **235**. 321—32. 22/7. Marburg. Pharm.-chem. Institut.) v. SODEN.

H. Weller, *Die Zusammensetzung einiger Geheimmittel. Albert's Remedy,* Mittel gegen Rheumatismus, enthält Extrakt 29,47%, KJ 7,86%, essigsaures Kali 14,64%, A. 10,29%, ferner Opiumalkaloide und Colchicin. — *Dr. White's Augenwasser*: Zinksulfat 1,73%, Honig 2%, A. 2,56%, Essigs. 0,204% (als Acetum aromatic.), parfümiert mit äth. Ölen. — *Antiexsudatin* (gegen Wassersucht) besteht aus zwei Fll.; die eine Flasche enthält 50 g ranziges Olivenöl zum Einreiben, die andere Flasche (250 g) enthält A. 0,69%, salicylsaures Na 0,638%, Rohrzucker 5,2%, Asche 0,644%, pflanzliche aromatische u. bittere Stoffe 3,08%. — *Glykoblastol*, Haarwuchsmittel, enthält A. 35,22%, Glycerin 61,64%, 0,19% eines scharf schmeckenden Stoffes (wahrscheinlich Capsicin), ätherische Öle. — *Lauterbach's Hühneraugenseife*: Wachs 28%, Fett 55,2%, Salicyls. 16,8%, geringe Mengen äth. Öle und Perubalsam. — *Pastilles Bonnet* bestehen aus Extract. opii (0,006 g pro Pastille), Extract. Liquiritiae und Gummi arabicum. — *Kneipp's Hausmittel* = Oleum terebinthin. sulfurat. — *Joh. André Sebald's Haartinktur* ist ein 5% Resorcin u. 3% Perubalsam enthaltender verd. alkoh. Auszug frischer Orangenschalen. — *Formagen*, Mittel zum Ausfüllen cariöser Zähne, besteht aus zwei Fläschchen; das eine enthält ein Gemisch von Nelkenöl, Kreosot, Phenol u. alkoh. Formaldehydlsg., das andere ein gelbliches, mit W. erhärtendes Pulver folgender Zus.: SiO_2 8,44%, CO_2 19,84%, Thonerde 7,06%, Kalk 52,46%, Magnesia 2,58%, Zinkoxyd 7,52%, etwas Kalium- und Fe-Verbb. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 206—8. Juli. Darmstadt. Chem. Untersuchungsamt.) v. SODEN.

Zoltán von Vamossy u. Béla Fenyvessy, *Phesin und Cosaprin.* Zwei neue Antipyretika unter den oben angegebenen Namen u. hergestellt von der chemischen Fabrik HOFFMANN, LA ROCHE & Co., haben die Vff. in Tierverss. geprüft. Phesin ist ein Sulfoderivat des Phenacetins, Cosaprin dasjenige des Antifebrins. — Die Erzeuger geben die chemische Formel der Präparate in folgender Weise an:

Phesin: $C_6H_3\begin{cases}O-C_2H_5\\SO_3Na\\NH-CO-CH_3\end{cases}$ Cosaprin: $C_6H_4<^{SO_3Na}_{NH-CO-CH_3}$ (in Parastellung).

Phesin ist ein blaſsrot-braunes, leichtes, amorphes Pulver, geruchlos, von leicht ätzendem und salzigem Geschmack. Dasselbe löst sich in Wasser sehr leicht; die Farbe der Lsg. ist Bismarckbraun, die Rk. ist leicht säuerlich. — Cosaprin ist ein graulich-weiſses, leichtes, amorphes Pulver, geruchlos, von mild salzigem Geschmack, in W. sll., die Lsg. ist farblos (in stärkerer Konzentration hellgelb) u. von schwach saurer Rk.

Die Vff. geben ihr Urteil über das Phesin und Cosaprin, welches noch der Bestätigung der Kliniker bedarf, in folgenden Sätzen ab: Beide Präparate besitzen eine energische antipyretische Wirkung, infolge dessen sie ihre Grundpräparate gut vertreten können. Ihre Vorzüge dem Phenacetin u. Antifebrin gegenüber sind folgende: 1. Daſs sie in W. sll. sind, was nicht nur ihre Verordnung in Solutionen erleichtert, sondern auch die Anwendung als subkutane Injektion zuläſst. — 2. Daſs die Wirkung sehr rasch eintritt. — 3. Daſs sie im Vergleich mit den Grundpräparaten unschädlich sind. — Unvorteilhaft ist höchstens die kurze Dauer der Wirkung, jedoch mag dies durch successive Verabreichung kleiner Dosen vermieden werden können. (Therap. Monatsh. **1897**. 432; Apoth.-Ztg. **12**. 550.) Arendt.

P. Carles, *Versuche mit Handelsalbumin.* Vf. hat Albumine angetroffen, welche 12—25% koagulierte Stoffe enthielten u. zur Weinklärung unbrauchbar waren. Ein reines, brauchbares Eieralbumin soll sich klar in 200 ccm dest. W. l.; diese Lsg. soll auf Zusatz von 1%ig. Lsg. reinen Tannins zu 100 ccm, einer Spur (0,2 g) Weinstein und Filtration eine Fl. geben, die mit Granatwurzelauszug oder obiger Tanninlsg. versetzt, sich nicht weiter trüben darf. Wenn der Granatwurzelauszug einen Nd. im Filtrat erzeugt, so sind fremde Stoffe im Eiweiſs vorhanden. Durch den Überschuſs des Tannins wird dem Eiweiſs zugesetzte Gelatine angezeigt. (J. Pharm. Chim. [6.] **6**. 102—4.) Proskauer.

Paul u. **Cownley**, *Paraformaldehyd als Antiseptikum.* Es wird empfohlen, an Stelle der unbequemen u. leicht zersetzlichen Formaldehydlsg. den festen Paraformaldehyd in den Handel u. zur Anwendung zu bringen, da derselbe, wie Vff. experimentell belegen, durch Kochen mit W. zu einem äuſserst wertvollen Antiseptikum (Lsg. von HCOH) umgewandelt werden kann. (Pharm. Ztg. **42**. 589—90. 28/8.) Schmitz-Dumont.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fock, *Über die Löslichkeit von Mischkrystallen und die Gröſse des Krystallmoleküls.* Wenn man die Theorie der festen Lsgg. auf isomorphe Mischkrystalle anwendet, lassen sich aus dem Verteilungsverhältnis einer isomorphen Substanz zwischen Mischkrystall und Lsg. Schlüsse auf die Gröſse des Krystallmoleküls ziehen. Sind x_1 und x_2 die Konzentrationen der beiden Stoffe in dem Mischkrystall c_1 u. c_2 ihre Konzentrationen in der gemeinsamen gesättigten Lsg., so müssen für Mischungen in verschiedenem Verhältnis $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$ konstant sein, wenn das Krystallmolekül ebenso groſs ist, wie das Molekül des Stoffes in der Lsg. Sind die Krystallmoleküle n-mal so groſs, als die gelösten Moleküle, so sind $\frac{c_1^n}{x_1}$ und $\frac{c_2^n}{x_2}$ konstant. Sind die gelösten Stoffe Elektrolyten, so tritt eine Komplikation durch die Dissociation ein; es beziehen sich dann c_1 und c_2 nicht auf die Gesamtkonzentrationen der Stoffe in der flüssigen Lsg., sondern auf deren Gehalt an undissociierten Molekülen. Wenn

aber die Gesamtkonzentration $c_1 + c_2$ konstant bleibt, ändert sich der Dissociationsgrad γ nicht, und wenn $\frac{c_1(1-\gamma)}{x_1}$ konstant ist, mufs auch $\frac{c_1}{x_1}$ konstant sein. Es mufs aber auch Gleichgewicht bestehen zwischen den Krystallmolekülen u. den Ionen des gel. Salzes. Sind die undissociierten Moleküle ebenso grofs wie die Krystallmoleküle, so ist für binäre Elektrolyte x_1 dem Quadrat der Ionenkonzentration $c_1{}^2\gamma^2$ proportional, oder da γ konstant ist, ist $\frac{c_1{}^2}{x_1}$ konstant. Da auch $\frac{c_1}{x_1}$ konstant ist, liegt hier ein Dilemma vor, welches der Vf. dadurch löst, dafs er Konstanz weder für den Ausdruck $\frac{c_1(1-\gamma)}{x_1}$, noch für den Ausdruck $\frac{c_1\gamma}{\sqrt{x_1}}$ verlangt, sondern für die Summe:

$$\frac{c_1[1 + \gamma(\sqrt{x_1}-1)]}{x_1} = \text{Konst.}$$

Es wurde für mehrere Paare isomorpher Substanzen die Löslichkeit der Mischkrystalle untersucht und geprüft, ob die Ausdrücke $\frac{c_1}{x_1}$ oder $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$ oder der obige komplizierte Ausdruck konstant sind. Für Gemische von *Chlorkalium* und *Chlorammonium* ergab sich nur Konstanz für die kombinierte Formel. Dasselbe gilt für Mischungen von *Bromkalium* und *Bromammonium*, sowie von *Chlorkalium* u. *Bromkalium*. Mischungen von *Kaliumnitrat* und *Thalliumnitrat* zeigen bessere Konstanz für den Ausdruck $\frac{c_1}{x_1}$ als für die kombinierte Formel. Bei ternären Elektrolyten müfste eine noch kompliziertere Formel angewandt werden, wenn man nach der Anschauung des Vf.'s auch den dissociierten Teil in Rechnung ziehen will. Man kann aber stufenweise Dissociation annehmen, z. B. in $CaNO_3$ und NO_3, wobei die für binäre Elektrolyte abgeleitete Formel Geltung hätte. Bei Gemischen von *Bariumnitrat* u. *Bleinitrat* zeigt keiner der drei Ausdrücke völlige Konstanz; doch ist auch hier dem Vf. kein Zwefel, dafs die Molekulargröfse der beiden Nitrate im krystallisierten Zustande der chemischen Formel entspreche. Gleiches gilt für Gemische von *Bleinitrat* und *Strontiumnitrat*, sowie von *Kaliumsulfat* und *Ammoniumsulfat*, von *Kaliumsulfat* und *Kaliumchromat*, von *Bleiformiat* und *Kaliumformit*. Bei Gemischen von *Kupfersulfat* und *Nickelsulfat* ändert sich bei gleichbleibender Temperatur die Krystallform und der Wassergehalt bei wechselndem Mischungsverhältnis. Trotzdem bleibt der Verlauf der Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$ durch die Änderung der Krystallform u. des W-Gehaltes unbeeinflufst. Bei den *Hyposulfaten des Bleies* u. des *Strontiums* findet der Vf. gleichfalls angenäherte Konstanz der Ausdrücke $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$, also einfache Gröfse der Krystallmoleküle. Ähnliches ergab sich für Mischungen aus *Kaliumkupfersulfat* und *Ammoniumkupfersulfat*, sowie von *Ammoniumkupfersulfat* und *Ammoniumnickelsulfat*, von *Ammoniumkupfersulfat* u. *Ammoniumzinksulfat*, von *Kaliumalaun* und von *Thalliumalaun*.

Aus seinen eigenen Unterss. und den experimentellen Zahlen von Roozeboom, Muthmann und Kuntze u. Hertz zieht der Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Theorie der festen Lsgg. findet Bestätigung. 2. Das Gleichgewicht einer gesättigten Salzlsg. wird ebenso sehr durch den dissociierten, als den nicht dissociierten Anteil bedingt, nicht aber durch einen allein. 3. Die Krystallmoleküle der einfachen chemischen Körper sind — soweit die Unterss. reichen — allgemein mit den normalen chemischen Molekülen identisch. Daraus folgt die Unzulänglichkeit der Bravais'schen Theorie, nach welcher die einzelnen Krystallmoleküle die gleiche Symmetrie besitzen, wie die

Krystalle selbst. Dagegen stimmen die Ergebnisse dieser Unters. mit der SOHNCKE'schen Theorie überein, die über die Symmetrie der Krystallmoleküle keine Voraussetzungen macht. 4. Die bisherige Annahme, daſs die in der Lsg. zerfallenen Doppelsalze u. krystallwasserhaltigen u. racemischen Verbb. im krystallisierten Zustande chemische Moleküle, d. h. besonders abgegrenzte Komplexe bilden, ist nicht haltbar. Die konstante chemische Zus. der Molekülverbb. ist auf eine regelmäſsige Ineinanderstellung regelmäſsiger Molekülhaufen zurückzuführen. (Z. Krystall. **28**. 337—413. Berlin. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

B. Hasselberg, *Notiz über die chemische Zusammensetzung des Minerals Rutil.* Bei spektroskopischer Unters. des Rutils von verschiedenen Fundorten fanden sich Linien des *Chroms* im Rutil von Langöe, Lofteshagen, Käringbricka, Tachowaja, Yrieix, Freiberg und Castilien. Rutil derselben Fundorte gab auch sehr deutlich Linien von *Vanadium*; schwächere Linien von Vanadium gab der Rutil von Krageröe, von Miask und von Arkansas. Von den untersuchten Rutilen und Anatasen gab nur der Anatas von Binnenthal in der Schweiz keine deutliche Vanadiumlinie. Auffällig ist die Verknüpfung des Chromgehaltes mit einem gröſseren Vanadiumgehalt. Analytisch ist Chrom schon 1803 im Rutil von Käringbricka in Schweden nachgewiesen worden. Im Rutil von Langöe in Norwegen ist nach Unterss. im Laboratorium von Nordenskiöld Vanadium und Chrom gefunden worden. (Astrophysikal Journal **6**. Nr. 1; Chem. News **76**. 102—4. 27/8.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

J. König, *Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und des Eisens im Wasser.* Vf. hat Farbenskalen herstellen lassen, welche bleibend zum Vergleiche bei den kolorimetrischen Bestimmungen dienen können. Fig. 67 zeigt das hierzu dienende Kolorimeter, welches um die Axe drehbar ist; in den seitlich angebrachten Schirm wird ein HEHNER'scher Cylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt. Derselbe wird stets mit 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und dem färbenden Reagens gefüllt. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Cylinders gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung des Farbentones erleichtert wird. Man stellt dann durch Drehen des Kolorimeters den Farbenton der Fl. auf den am besten stimmenden Farbenstreifen ein. Der jedem Farbenstreifen entsprechende Gehalt pro 100ccm Fl. ist über jedem Farbenstreifen auf der Oberfläche des Kolorimeters angegeben. Liegt der Farbenton zwischen den Nuancen zweier Streifen, so kann man den dazwischenliegenden Wert schätzen oder auch durch Verdünnung mit einer zu messenden Menge Wasser auf den nächst helleren Farbenton einstellen. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks werden 300 ccm W. mit 2 ccm Natriumcarbonatlsg. (2,7 Tle. Na_2CO_3 in 5 Tle. W.) und 1 ccm Natronlauge (1 : 2 W.) versetzt und im verschlossenen Cylinder durchgeschüttelt. Nach Absetzen des Nd. werden 100 ccm in den HEHNER'schen Cylinder

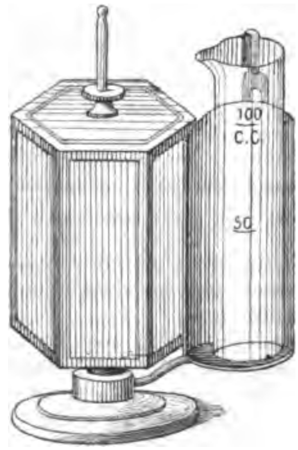


Fig. 67.

eingegossen u. 1 ccm NESSLER's Reagens zugegeben. Man vergleicht dann den Farbenton, indem man eventuell, falls derselbe tiefer ist als der dunkelste Vergleichsstreifen, mit dest. W. verdünnt.

Die Bestimmung der salpetrigen S. wird in ähnlicher Weise mit Jodzinkstärkelsg. und 1 ccm verd. H_2SO_4 vorgenommen. Da die Farbentöne hier einigermaßen von der Beoachtungszeit abhängen, so muſs der Beobachter mit einer Normalnitritlsg. zunächst ein für allemal feststellen, nach welcher Zeitdauer sich der Farbenton jedes Streifens mit dem der Normallsg. deckt. — Zur Eisenbestimmung wird zunächst mit etwas Kaliumchlorat und 1 ccm konz. HCl oxydiert und 100 ccm mit 2—3 ccm Rhodanammonlsg. (1 : 10) und 1 ccm konz. HCl zur kolorimetrischen Vergleichung versetzt.

Als Normallsgg. zur Feststellung der auf dem Kolorimeter fixierten Farbentöne wurden eine Salmiaklsg., eine Nitritlsg. (durch Zers. einer gewogenen Menge Silbernitrit mit NaCl erhalten) und eine Eisenalaunlsg. benutzt. (Chem.-Ztg. 21. 599 bis 601. 28/7.) MEYER.

F. Haber und **S. Grinberg**, *Über Elementaranalyse von Kohlen.* Eingangs heben Vff. hervor, daſs der durch die DULONG'sche Regel ausgedrückte Zusammenhang zwischen der Elementarzus. der Kohlen u. ihrem Heizwert heute allgemein als praktisch brauchbar anerkannt ist. Andererseits bietet die Ausführung richtiger Elementaranalysen bei den Brennstoffen gerade Schwierigkeiten. Dem bisher üblichen Verf. haften drei Miſsstände an: eine groſse Hitze am Ofen, ein erheblicher Verbrauch an Verbrennungsröhren und die lästige Notwendigkeit, häufig neue Röhren zu füllen u. auszuglühen, sämtlich veranlaſst durch den Umstand, daſs die Röhren sehr h. gehalten werden müssen. Scheinbar werden diese Schwierigkeiten durch das kalorimetrische Verf. leicht umgangen, wenn man nach EILOART's Vorgang die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe vornimmt und die Verbrennungsgase aus der Bombe durch gewogene Absorptionsapparate führt, die Wasserdampf und CO_2 zurückhalten. Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, da entsprechend der wasserbindenden Kraft der in der Bombe entstehenden SS. (H_2SO_4 und HNO_3) genaue Werte für den H-Gehalt nicht zu erlangen sind, wie W. HEMPEL selbst hervorhebt. Wo in der Praxis nur die Ermittelung des praktischen Heizwertes verlangt wird, der sich aus dem kalorimetrischen Heizwert in der Bombe durch Kürzung der Verdampfungswärme des Verbrennungswassers berechnet, ist neben dem Versuch in der Bombe eine gesonderte H-Bestimmung nötig, was als unverhältnismäſsig groſser Arbeitsaufwand erscheint.

Die Verbrennung von Brennstoffen von der Braunkohle bis zum Koks und Anthracit läſst sich nun ungemein glatt und bequem nach einem Verf. der Vff. ausführen, das eine Modifikation des KOPFER'schen darstellt. Die Verbrennung geschieht, wie bei KOPFER, über Pt-Asbest (nach CL. WINKLER's Vorschrift bereitet), welcher die Verb. des Methans mit O schon bei 404—414° ermöglicht. Das Verbrennungsrohr ist 43 cm lang; vorn bleiben 3 cm frei, dann folgt ein 1 cm langer Pfropf aus Cu-Drahtnetz, eine 6 cm lange Schicht körniges $PbCrO_4$ und wieder ein schmaler, 0,5 cm langer Cu-Drahtnetzpfropf. Der innere Cu-Drahtnetzpfropf reicht 10,5 cm in das Rohr hinein. Nunmehr wird 1 g 10—20%ig. Pt-Asbestes ganz locker gezupft, so in das Rohr gebracht, daſs eine 10 cm lange Schicht davon lose erfüllt ist. Ein letzter 0,5 cm langer CuO-Pfropf schlieſst diese Schicht ab. Der übrige Teil des Rohres bleibt leer. Hinten wird das Rohr durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den ein T-Stück geführt ist. Die Längsrichtung des T-Stückes durchsetzt ein starker, glatter Cu-Draht, an welchen ein Pt-Draht als Verlängerung stumpf angelötet ist. Das hakenförmig gebogene Ende des Pt-Drahtes faſst in die durchlochte Zunge des Pt-Schiffchens, das dadurch leicht im Rohr bewegt werden kann. Zur leichten

und doch gasdichten Führung des Drahtes im T-Stück dient ein weicher Gummischlauch. Der mit $PbCrO_4$ und CuO gefüllte Rohrteil, sowie ein dem Schiffchen entsprechendes Stück des leeren Rohrteiles ist mit Cu-Drahtnetz umhüllt. Letzteres wird aus gewöhnlichem Drahtnetz dargestellt, das man in saurer Cu-Lsg. galvanisch auf 0,28 g Gewicht pro Quadratzentimeter bei 65 Maschen pro Quadratzentimeter verstärkt. Als Heizquelle dienen zwei Teclubrenner, ein gröfserer mit 16 mm Brennerrohrweite und ein kleinerer mit 10 mm Brennerrohrweite, beide mit Flachschlitzaufsatz. Verbrannt werden 0,25 g Kohle im O-Strom, 2—3 Blasen pro Sekunde; das Schiffchen wird dabei 4—5-mal je in Intervallen von 10 Min. von hinten nach vor geschoben und auf diese Weise die Kohle ganz allmählich von hygroskopischem W. befreit, entgast und verbrannt. Bestes Verbrennungsrohr erträgt bei allmählicher Durchbiegung 8—10 Analysen. Eine Analyse dauert $^3/_4$—1 Stde. Die Absorptionsapparate wägt man zu Anfang und zu Ende mit O gefüllt. — Beleganalysen sehr gut. — Eine reduzierte Cu-Spirale wird nicht benutzt. Der durch die N.-SS. hervorgerufene Fehler bei der C-Bestimmung beträgt stets $<+0,2\%$ und bei der Heizwertbestimmung $<+0,25\%$, kann also vernachlässigt werden gegen die Fehler der Probeentnahme und die Unsicherheit des schwankenden Gehaltes der Kohlen an „grober Feuchtigkeit". Der durch die S. im $CaCl_2$-Rohr verursachte Fehler wurde in maximo zu $^1/_{40}\%$ H ermittelt. — Der in der beigegebenen Tafel skizzierte App. wird von C. Desaga-Heidelberg geliefert. (Z. anal. Ch. **36**. 557—67. Sept. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

Ed. Donath und **K. Pollak**, *Über die Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser.* Bei Vergleichsbestimmungen des Gesamt-NH_3 im Gaswasser nach der Destillationsmethode und nach der azotometrischen ergab die letztere durchgängig höhere Resultate, z. B. 16,92% gegenüber 16,70%. Für die sogen. konz. Gaswässer ist bei gröfseren Abschlüssen eine derartige Differenz schon von Bedeutung. Der Grund für diesen Mehrbetrag an N wurde in den Rhodanverbb. des Gaswassers gefunden. Durch Einw. der Br-Lauge wird aus Rhodan N und etwas CO entwickelt, wobei S des Rhodans völlig zu SO_3 oxydiert wird. Hiernach ist die azotometrische Methode zur Bestimmung von NH_3 in Gaswässern unzulässig. (Z. angew. Ch. **1897**. 555—57. 1/9. Chem.-technolog. Lab. Techn. Hochschule. Brünn.) Schmitz-D.

Konstantin Thaddeeff, *Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium.* Nach einer Übersicht über die Verff. der indirekten und direkten Bestimmung von B_2O_3 berichtet Vf. über eingehende eigene Verss. über die Methoden der direkten Bestimmung des B_2O_3, und zwar fast ausschliefslich über das Verf. von Berzelius-Stromeyer. Als Versuchsmaterial diente kryst. Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Bei der indirekten Bestimmung von B_2O_3 durch Verflüchtigen als BF_3 mittels HF u. H_2SO_4 u. Wägen des zurückbleibenden Na_2SO_4 erhielt Vf. im Mittel 16,51% Na_2O, statt der berechneten 16,26%. Die direkten Na_2O-Bestimmungen erscheinen als schwierig wegen der vollständigen Beseitigung von BF_3 u. der B. des neutralen Na_2SO_4. Bei Bestimmung der Base wie des W. kann nach Vf. leicht ein Überschufs von 0,1—0,2% entstehen, der bei Berechnung von B_2O_3 Verluste von 0,2—0,4% ergeben kann. Völlig unzutreffende Werte für Na_2O erhielt Vf. durch Subtraktion von SO_3 vom erhaltenen Na_2SO_4 oder durch Berechnung von Na_2SO_4 aus dem SO_3, bestimmt als $BaSO_4$. Schweitzer's Verf. durch Überführen von $Na_2B_4O_7$ in NaCl ergab bei Borax 16,47% Na_2O gegen 16,51% Na_2O nach dem vorigen Verf. Wenig befriedigende Ergebnisse hatten Verss. nach den Methoden, bei denen H_3BO_3 aus alkoh. Lsg. durch Ba- oder Ca-Salze gefällt oder als B_2O_3 bestimmt werden, endlich ergaben sich auch nach Marignac's Verf. gröfsere Verluste. Auf das eingehendste studierte Vf. das Berzelius-Stromeyer'sche Verf. der direkten Bestimmung von B_2O_3 als Borfluorkalium.

Nach STROMEYER müssen auf 1 Mol. B_2O_3 2 Mol. KOH genommen werden. Die Lsg. wird mit einem Überschufs von HF versetzt und zur Trockne eingedampft, der Rückstand h. mit 20%ig. K-Acetatlsg. behandelt, 24 Stdn. stehen gelassen, darauf abfiltriert und mit 84%ig. A. ausgewaschen. Die Wägung des getrockneten Nd. geschieht auf tariertem Filter. Da A. von 84° Tralles KBF_4 partiell löst, so wurde dieser durch 97,5%ig. A. u. durch eine Mischung von 2 Tln. A. u. 1 Tl. Ä. ersetzt, ohne dafs erhebliche Verluste vermieden werden konnten. Durch besondere Verss. wurde konstatiert, dafs die verwendete überschüssige HF diese Verluste nicht verursacht hatte, dagegen stellte es sich heraus, dafs KBF_4 in alkal. Lsg. des K-Acetats zl. ist. Etwas bessere Resultate zeigten sich, wenn mit schwach durch Essigs. angesäuerter K-Acetatlsg. ausgewaschen wurde. Anwendung eines Überschusses von HF·KF minderte letztere Verluste nicht, so dafs der Hauptfehler auf die Löslichkeit des KBF_4 in der K-Acetatlsg. zurückgeführt werden mufste. Ehe Vf. dieser Frage näher nachging, untersuchte er den Einflufs des Waschens mit A., Ä.-A. und K-Acetatlsg. auf das Filter und fernerhin die geeignetsten Bedingungen, wie ein Filter leer und mit dem Nd. getrocknet werden mufs. Darauf folgen Verss. über die Löslichkeit des KBF_4 in A. von 84° und 97,5° Tralles, in Ä.-A., in W., in K-Acetatlsg. von D. 1,14 in Ggw. von HF·KF, in K-Acetatlsgg. verschiedener Konzentration u. verschiedener Temperatur. Es ergab sich, dafs die geringste Löslichkeit bei Anwendung von 50 ccm 20%ig. K-Acetatlsg. und bei Ggw. von 0,02—0,04 g HF·KF auf 1 ccm oder von 1—2 g auf 50 ccm der Lsg. von 0,5 g KBF_4 eintrat, dafs aber weder durch Veränderung der Konzentration der K-Acetatlsg., noch durch Überschufs an HF·KF eine so weitgehende Herabminderung der Löslichkeit des KBF_4 erreicht werden konnte, um dieses Verf. zu einer genauen B_2O_3-Bestimmung zu verwerten. — BERZELIUS hatte vorgeschlagen, konz. Lsgg. von Fluorboraten mit K-Acetat zu fällen u. die erstarrte M. mit absol. A. zu verdünnen und den Rückstand von KBF_4 mit A. zu waschen. WEBER und RAMMELSBERG fanden in dem KBF_4 viel HF·KF, während Vf.'s Verss. zu Gunsten der BERZELIUS'schen Ansicht ausfielen. Bei Verss. in der Wärme war der Rückstand stets unrein, da HF·KF zers. wird. Es entsteht KF und HF, wobei letztere Essigs. aus K-Acetat verdrängt, und eine doppelte Menge des schwerer l. KF entsteht. Bessere Resultate wurden bei Zimmertemperatur und dem Verhältnis von 15 ccm Acetatlsg. auf 1 g HF·KF unter Anwendung von 2—3 g des Salzes erlangt.

Der Gang der Analyse würde folgender sein: In eine Lsg. von höchstens 1 g B_2O_3, in der nur H_3BO_3 oder deren K-Salz zugegen ist, werden 3 g reinstes KOH eingetragen, darauf HF im Überschufs zugesetzt. Die Lsg. wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; der abgekühlten M. werden 45 ccm einer K-Acetatlsg. von D. 1,14 zugegossen und das Ganze gut umgerührt. Nach 2—3-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden 90 ccm A. von D. 0,805 eingetragen, der Rückstand nach 15—20 Stdn. abfiltriert und mit A. von D. 0,805 ausgewaschen. Die Verluste waren unter diesen Umständen gering.

Abtreiben von Borsäure als Borsäuremethyläther. Es wird eine Modifikation des ROSENBLADT'schen Verfs. beschrieben. Das wesentlichste bei dieser Modifikation ist der Ersatz der beiden Kolben der Vorlage durch eine Pt-Schale mit KOH-Lsg., bis zu deren Boden der gebogene Schenkel des Gasabgangsrohres des Entwicklers reicht. Die Dest. geschah im trocknen Luftstrom; zum Freimachen von B_2O_3 aus den Salzen diente konz. H_2SO_4. In der Vorlage wurde B_2O_3 als KBF_4 wie oben bestimmt. Resultate gut. (Z. anal. Ch. **36**. 568—637. Sept. Aachen. Mineralog. Inst. d. Techn. Hochschule.) HEFELMANN.

C. Glaser, *Über die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde.* Versetzt man die fast neutrale Lsg. eines Fe^{III}-Salzes mit trockenem Na_2O_2 im Überschusse, so entsteht, wenn die Lsg. k. gehalten wird, in

der schäumenden Fl. kein Nd. Der Schaum zieht sich bald nach oben, und die darunter befindliche Fl. ist klar, falls genügend Na_2O_2 zugegen ist. Je nach dem Fe-Gehalt ist die Lsg. gelb bis dunkelrot durch das entstandene Ferrat gefärbt. Beim Sd. scheidet sich Fe als $Fe(OH)_3$ ab. Es genügt jedoch nicht, das Hydroxyd in HCl zu lösen und durch NH_3 zu fällen, es mufs vielmehr die Lsg. des ersten Nd. mittels Nitroso-β-naphtol oder $(NH_4)SH$ (in Citronens. oder Weins. enthaltender ammoniakal. Lsg.) gereinigt und der Nd. wie bekannt weiter behandelt werden. Das Mehrgewicht des ersten Nd. scheint vom Na_2O_2 herzurühren; P_2O_5 geht in den Nd. nicht ein. — Ausführung. Sind Fe und Al in Abwesenheit von $Ca_3P_2O_8$ in Lsg., so neutralisiert man annähernd mit NH_3; bei Ggw. von $Ca_3P_2O_8$, so wird dieses gröfstenteils durch eine vorsichtige Scheidung mittels NH_4-Acetates oder auch durch Fällung nach E. Glaser's Verf. entfernt. Die Ca-freie Lsg. der Fe- und Al-Salze wird nun auch annähernd neutralisiert. Zu der gekühlten Fl. setzt man nun nach u. nach so viel trockenes Na_2O_2, bis eine klare Lsg. erhalten wird. 3—6 g genügen meist auf 0,4 g Substanz. Dann wird kurze Zeit zum Sd. erhitzt, absetzen gelassen und durch ein dichtes Filter abgegossen. Im Filtrat bestimmt man Al, am besten durch Doppelfällung als Phosphat unter Zusatz von reiner H_3PO_4 mittels NH_4-Acetat. $Fe(OH)_3$ auf dem Filter wird in verd. h. HCl gel. u., wie oben beschrieben, gereinigt abgeschieden. — Das Verf. lieferte bei Phosphoriten und Thomasschlackenmehl Resultate, die mit denen nach der Schmelzmethode Vf.'s (Z. anal. Ch. **31**. 383) recht gut übereinstimmten, und arbeitete dabei weit rascher. Es ist ratsam, die Lsg. der Fe- und Al-Verbb. SiO_2-frei zu machen, da bei Ggw. von l. SiO_2 leicht zu hohe Werte erhalten werden. (Chem.-Ztg. **21**. 678. 28/8. Baltimore.) Hefelmann.

H. Beckurts und **G. Frerichs**, *Über die Bestimmung des ätherischen Öles in destillierten Wässern.* Der Ölgehalt eines destillierten W. kann nicht über eine bestimmte Grenze hinausgehen, welche bei den einfachen Wässern des D. A.-B. erreicht ist. Die fabrikmäfsig dargestellten zehnfachen Wässer und hundertfachen Essenzen, welche durch Verdünnung mit W. die aromatischen Wässer des D. A.-B. geben sollen, haben Vff. auf ihren Öl- und Spiritusgehalt untersucht, und zwar Aq. foenic. und Aq. Menthae piper. decempl. und Essentia foenic. und Essentia Menthae piper. centupl. Die Bestimmungen des Ölgehaltes der gewöhnlichen Wässer wurden in folgender Weise vorgenommen: Das Öl wird mit Äther extrahiert, der ätherischer Extrakt auf dem Wasserbad bis auf 10—15 ccm konzentriert und der Rest des Äthers durch Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe entfernt, indem ein getrockneter Luftstrom darüber gesaugt wird. Die Beendigung der Operation wird daran erkannt, dafs der anfangs durch die Verdunstung des Ä. entstehende Eisbeschlag wieder verschwindet. Auf diesem Wege ergab sich für Fenchel- und Pfefferminzwasser ein Ölgehalt von 0,06%. Der Gehalt liefs sich durch Anwendung von mehr Kräutern nicht erhöhen. Ein Gehalt von 0,6%, den ein zehnfaches W. haben müfste, läfst sich nur durch Zusatz von A. erreichen. Aus der Bestimmung des D. des Aq. Foenicul. decempl. (0,954) ergiebt sich ein Gehalt von 38,75% Alkohol (Vol.), bei einer zehnfachen Verdünnung würde also ein Fenchelwasser mit ca. 4% A. erhalten. Die Verwendung eines solchen W. mufs aber bei kleinen Kindern eine nachteilige Wirkung ausüben. — Die hundertfachen Essenzen sind einfache Lsgg. von äther. Öl in A. Die Verwendung derselben entspricht nicht den Anforderungen des D. A.-B. Bei selten vorkommenden Wässern dürfte eine Lsg. von 0,6 g Öl in 10 g A. genügen. (Apoth.-Ztg. **12**. 563—64. 25/8. Braunschweig. Technische Hochschule.) Hesse.

Technische Chemie.

F. Janda, *Die chemisch-technische Untersuchung der Schwefelblüten, beziehungsweise des Schwefelpulvers.* Nach einer kurzen Zusammenstellung des bekannten Materials über Erzeugung und Eigenschaften der Schwefelblüten und des Schwefelpulvers werden für die Unters. dieser Prodd. folgende Punkte behandelt: Feuchtigkeit, ermittelt durch Trocknen von 15—20 g auf flachem Uhrglas bei 50°. Normaler Gehalt bis 0,05°/₀, an feuchter Luft gelagert bis 0,1°/₀. — D., ermittelt im Pyknometer mit A. — Fixer Glührückstand, bestimmt durch Abflammen von 10 g in hochwandigem Porzellantiegel, Entweichen des S als Dampf ist zu verhüten dadurch, dafs er nur schwach über die Entzündungstemperatur erhitzt wird; in Schwefelblumen fand Vf. 0—0,283°/₀, im Mittel von 30 Proben 0,063°/₀; der Glührückstand kann Sulfate und Chlorate von Ca, Mg, Sr, dann noch Fe_2O_3, Al_2O_3 und Sand enthalten. — Relative Löslichkeit in fixen Alkalien. 6 g, in Porzellanschale mit 100 ccm NaOH-Lsg., D. 1,2, verrührt, 20 Minuten bei 85° digeriert, dann 7 Min bei 100°, bis die Oberfläche einen dünnen, paraffinähnlichen Überzug zeigt; man filtriert u. trocknet den gewaschenen Rückstand. Vf. fand bei 30 Proben 88—99,99, im Mittel 98,04°/₀ Löslichkeit, eine Probe zeigte 68°/₀. — Feinheit, bestimmt mit mit dem Sulfurimeter von CHANCEL (Z. anal. Chem. **32**. 116) oder mit dem KNOP'schen Siebsatz. — Relative Verbrennbarkeit. Es wird die Verbrennungsdauer von mehreren Proben zu je 5 g in hochwandigem Porzellantiegel in mäfsigem Zugwinde ermittelt. — Prüfung auf SO_2 u. SO_3. 20 g mit W. unter Zusatz einiger Tropfen A. längere Zeit gekocht und die Fl. geprüft. — Prüfung auf As. 20 g mit HNO_3 gekocht, Fl. verdampft, mit W. aufgenommen, mit Ammoncarbonat neutralisiert und mit $AgNO_3$ versetzt; oder 20 g mit anderthalbfach kohlensaurem Ammon digeriert, Fl. mit HCl angesäuert, gelber Nd. = As_2S_3. — Prüfung auf Selen. Auskochen des S mit HNO_3, Verdampfen der Fl. unter Zusatz von HCl, Aufnehmen mit HCl und Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat, Se fällt als rötliche, zu Flocken sich ballende Trübung. — Prüfung auf Thallium. Ausziehen des S mit CS_2, Prüfen des Rückstandes spektralanalytisch oder durch Lösen in mäfsig verd. H_2SO_4 und Fällen mit überschüssigem KJ. — Prüfung auf bituminöse und organische Stoffe. Einige Gramme mit k. konz. H_2SO_4 behandelt, über Asbest filtriert, Schätzung des Bitumens nach der Braunfärbung der Säure. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 477—80. 28/8.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Grenet, *Experimentaluntersuchungen über Gläser.* Es wurde in diesem ersten Teil einer gröfseren Untersuchungsreihe der Einflufs einzelner Bestandteile von Gläsern auf die Wärmeausdehnung der Gläser festgestellt. Es ergab sich für Borsäure, dafs bei wachsender Menge an Bors. in einem Glase bis zu einer bestimmten Konzentration der Ausdehnungskoeffizient bei zunehmendem Borsäuregehalt abnimmt, dafs aber bei weiterer Zunahme des Borsäuregehaltes der Ausdehnungskoeffizient rapide steigt. Ähnlich wie Bors. verhalten sich Bleioxyd, Kalk, Mangan und Thonerde. Nur vermehrend auf den Ausdehnungskoeffizienten der Gläser wirken Zusätze von Kali, Natron, Lithium, phosphorsaurem Kalk, Fluorcalcium und Kryolith. Im wesentlichen vermindernd wirken (bis zu einem bestimmten Maximalzusatz) Kiesels., Thonerde, Bleioxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd u. die färbenden Oxyde. (Bull. de la Soc. de l'Encouragement [5.] **2**; Chem. News **76**. 101—2. 27/8.) BODLÄNDER.

Ed. Donath und **Max Haissig**, *Zur Kenntnis des technischen Ferrosiliciums.* Roheisen mit >5°/₀ Si ist als Ferrosilicium zu bezeichnen. Im Durchschnitt übersteigt der Si-Gehalt der technischen Ferrosilicide 15—16°/₀ nicht. Obwohl bekannt

ist, dafs Si die Ausscheidung des C im Eisen als Graphit bedingt, findet man bei Analysen hochsilicierter Ferrosilicide stets einen Gehalt an gebundenem oder amorphem C angegeben. Zum Aufschliefsen der Ferrosilicide dient entweder $NaCO_3$ u. KNO_3 oder wss. HF. Bei letzterem Verf. arbeitet man in einer geräumigen Pt-Schale, die mit durchlochtem Deckel versehen ist, und erwärmt erst nach Ablauf der stürmischen Anfangsrk. Der mittels konz. HCl vom Fe befreite, gewaschene u. bei 130° getrocknete Rückstand, 1,50—1,52%, zeigte völlig graphitischen Habitus und die Zus.:

	C	H	Asche	SiO_2 in der Asche	Fe_2O_3 in der Asche
Prozente	94,90	0,345	4,698	1,425	3,28
Prozente	94,83	0,379	4,723	—	—

Der C des Rückstandes des Ferrosiliciums in H entwickelnden SS. ist somit Graphit. Ähnliche Werte wie durch Zers. mit HF wurden durch Lsg. des Silicids in $CuSO_4$ oder $CuCl_2 \cdot (NaCl)_2$ und nachheriges Verbrennen mit CrO_3 und H_2SO_4 erhalten. Höhere Werte, 2,8%, ergab Wöhler's Verf. der Cl-Aufschliefsung, das Mühlhäuser auch zur Analyse des Carborundums (Z. Angew. Ch. **1893**. 485. 637) angewandt hatte. Der restliche C von 1,36—1,39%, der bei der HF-Einw. gasförmig entweicht, ist vermutlich als Siliciumcarbid vorhanden. Kryst. Siliciumcarbid erwies sich in der That gegen sd. CrO_3 und H_2SO_4 als völlig widerstandsfähig. Der nicht graphitische C ist also nicht als Temperkohle, Carbid- oder Härtungskohle zugegen. Da HF Siliciumcarbid kaum zers., so ist entweder die starke Einw. von HF unter Entwicklung von KW-stoffen auf das Ferrosilicium auf die feinste Verteilung des Siliciumcarbids zurückzuführen, oder der nicht graphitische C liegt in Form von Eisensiliciumcarbid vor. Die Verss. werden fortgesetzt. (Stahl u. Eisen **17**. 670—73. 15/8. [Juli.] Brünn. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

C. N. Riiber, *Die quantitative Bestimmung des Trockenextraktes in Bier und Würze und das Verhältnis desselben zu dem spezifischen Gewichte.* Vf. führt aus, dafs die früheren Resultate des Extrakttrocknens je nach den gewählten Bedingungen keine übereinstimmenden Resultate gegeben haben. Bei rationellem Trocknen erhält man immer dasselbe Resultat, welche Trockenbedingungen man auch benutzt, wenn man nur nicht das Extrakt zerstört. Vf. bespricht die Balling'sche u. die Schultze-Ostermann'sche Extrakttabelle und zeigt an der Hand von Verss., dafs beide den heute berechtigten Forderungen nicht genügen. Es wird sodann ein neuer Trocknungsapparat beschrieben, der für das hier in Frage kommende Trocknen am geeignetsten ist. Des weiteren wird das Verhältnis untersucht, in dem die Trockengehalte der verschiedenen Lsgg. von Würzen und Bierextrakten zu dem D. stehen, und ob es möglich ist, zwischen Extraktgehalt und D. eine Tabelle aufzustellen, welche mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit den Extraktgehalt mittels des D. für alle Arten von Würzen und Bierextrakten angiebt. Durch eine Reihe von exakt ausgeführten Bestimmungen des D. und von Verdünnungen zeigt Vf., dafs alle hier in Frage kommenden Lsgg. demselben Verdünnungsgesetz folgen, so dafs man eine allgemeine Gleichung aufstellen kann, aus welcher durch die Einführung einer Konstanten die Tabelle für jede beliebige Lsg. aufgestellt werden kann. Die mit dem neuen Trockenapp. ausgeführten Verss. zeigen, dafs die verschiedenen Würzen und Bierextrakte je nach ihrer chemischen Zus. ein verschiedenes Verhältnis zwischen Extraktgehalt und D. aufweisen, so dafs man für die Extraktbestimmung mittels D. mehrere Spezialtabellen für die verschiedenen Gruppen der untersuchten Lsgg. aufzustellen hat. Für die Zwecke der Praxis kommen jedoch diese kleinen Abweichungen nicht in Betracht, so dafs die Aufstellung einer Universaltabelle für

die genannten Lösungen in dieser Hinsicht sehr wohl möglich ist. (Sep. v. Vf. Christiania.) HAEFCKE.

P. A. Lidoff, *Der Stickstoffgehalt des Wollschweifses.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 308—12. — C. **97**. II. 445.) PINKUS.

P. A. Lidoff, *Über Reduktion nitrierter Fette.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 312—19. — C. **97**. II. 445.) PINKUS.

Max Weger, *Zur Kenntnis der Sikkative und Firnisse.* (Forts. von Z. angew. Ch. **1897**. 550; C. **97**. II. 650.) Vf. glaubt, die Thatsache konstatieren zu können, dafs Bleimanganfirnisse unabhängig von dem Darstellungsverf. mit der Zeit an Trockenkraft etwas verlieren, was vermutlich im Pb-Gehalt oder in der Kombination von Pb- und Mn-Verbb. seine Ursache hat. Unter Berücksichtigung aller auf die Trocknung des Firnisses einwirkenden Faktoren ist es erklärlich, dafs zwei Beobachter Differenzen von 2 Stdn. u. mehr in der Trocknungszeit des gleichen Firnisses finden, und hieraus erklärt sich, dafs der eine von 3°/₀ harzsaurem Mn eine schwächere Wirkung als von 1°/₀, der andere das Gegenteil beobachtete. Die Beurteilung eines Firnisses darf somit nur im Anschlufs an eine gleichzeitig aufgestrichene Probe eines Normalfirnisses geschehen. Der Normalfirnis wäre jedesmal frisch darzustellen, etwa durch Lösen von harzsaurem Mn bei 150° in der 2—4-fachen Menge reinen Leinöles, eventuelles Filtrieren und Einstellen auf einen bestimmten Mn-Gehalt (1,0°/₀). Vergleichende Verss. über den Wirkungswert von 0,1°/₀ Mn als Linoleat u. Resinat liefsen vorläufig noch keinen merklichen Unterschied erkennen. Die bei Darst. der Firnisse angewendete Temperatur (kalte, bezw. warme Bereitung) ist auf die Trockendauer ohne ersichtlichen Einflufs, wie eine weitere Versuchsreihe klarlegt. Vf. warnt zum Schlufs gerade bei Firnissen davor, aus einigen wenigen Verss. Schlüsse für die Theorie der Firnisse abzuleiten. (Z. angew. Ch. **1897**. 560—63. 1/9. [30/6.] Leipzig. Lab. d. chem. Fabrik F. WILHELMI.) SCHMITZ-DUMONT.

Wilhelm Vaubel, *Über die Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Azofarben, bezw. auf gefärbte Baumwolle.* Die Baumwolle direkt anfärbenden Farbstoffe u. einige andere vereinigen sich mit einem oder mehreren Molekülen einer Tetrazoverb. ohne beträchtliche Stickstoffentwickelung zu unlöslichen braunen bis schwarzen Körpern, die keine freie Diazogruppe enthalten. So vereinigt sich das aus Tetrazodiphenyl und R-Salz dargestellte Benzidinblau mit ca. 2 Mol. Tetrazodiphenyl und wird um so weniger in W. oder alkalischer Fl. l., je mehr es von dem Tetrazodiphenyl aufgenommen hat. Solche Verbb. bilden sich auch auf der gefärbten Baumwolle und geben dabei Färbungen, die technische Bedeutung erlangen können. In einigen Fällen ist die Farbe der Baumwolle nach kurzer Einw. der Tetrazolsg. braun, während nach längerer Einw. eine Nuance hervortritt, die der ursprünglich vorhandenen ähnlich ist. In anderen Fällen bleibt auch nach längerer Einw. die Färbung braun. Zuweilen entstehen auch Mischfarben durch Kombination der ursprünglichen Farbe mit der braungelben der Tetrazolösung. (Chem.-Ztg. **21**. 668—69. 25/8.) BODLÄNDER.

Hanns v. Jüptner, *Die Bestimmung des Brennwertes von Kohlen mittels des Mahler'schen Kalorimeters und nach Jüptner's empirischer Formel.* Vf. veröffentlicht 1. eine Reihe von Analysen amerikanischer Kohlen, sowie die Heizwerte derselben, a. berechnet nach der DULONG'schen Formel, b. kalorimetrisch bestimmt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigen befriedigende Übereinstimmung; 2. den Heizwert einer Reihe von Kohlen, berechnet nach der von ihm (Österr. Z. Berg-Hütt. **1892**. 434) angegebenen Methode aus dem Nässegehalt, der Gasergiebigkeit, dem fixen oder Kokskohlenstoff, dem Aschegehalt und dem Sauerstoffbedarf. Auch die

so erhaltenen Calorienzahlen stimmen mit den kalorimetrisch erhaltenen gut überein. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 457—60. 14/8.) Meyer.

C. von John, *Über die Menge von Schwefel, die beim Verkoken von Kohlen im Kok verbleibt, und die Menge von Schwefel, die bei diesem Prozesse entweicht.* Vf. bestimmte in einer Reihe von Kohlen und den aus diesen gewonnenen Koken den Gesamtschwefel und den Schwefel der Asche. Die Differenz ergab den verbrennlichen oder sogenannten schädlichen Schwefel. Die direkten Bestimmungen dieses verbrennlichen Schwefels durch Verbrennen der Kohlen oder Koke im Sauerstoffstrome und Einleiten der resultierenden Verbrennungsprodd. in Bromsalzsäure unter gleicher Behandlung der teerigen Destillationsprodukte lieferten mit der Differenzmethode übereinstimmende Resultate. Die in einer Tabelle zusammengestellten Untersuchungsresultate von 18 Kohlen und dazu gehörigen Koken ergaben, daſs die alten Kohlen bei dem Verkokungsprozeſs weniger Schwefel verlieren als die Braunkohlen. Die gesamten untersuchten Kohlen der Carbonformation halten beim Verkoken den Schwefel am meisten zurück. Bei den meisten untersuchten Kohlen konnte Schwefelkies direkt als solcher nicht nachgewiesen werden. In den meisten Fällen, besonders bei Braunkohlen, ist der oft sehr bedeutende Schwefelgehalt in Form von organischen Verbindungen vorhanden. Der Vf. schreibt auch der Menge und Beschaffenheit der Asche einen bedeutenden Einfluſs zu. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1897**. 134—37. 6/4. Wien.) Haefcke.

Patente.

Fortsetzung von Seite 688.

Beizen Appretieren. **The Publishing Advertising and Trading Syndicate, Limited**, London, *Verfahren zur Herstellung von Materialien für Treibriemen, Schuhsohlen etc. aus mit Celluloid imprägnierten Stofflagen.* Man vereinigt Schichten eines Stoffes dadurch, daſs man sie mit Celluloidlsg. imprägniert und dann vor dem Trocknen zusammenpreſst oder, falls das Celluloid bereits eingetrocknet ist, zuvor seine Oberfläche durch ein Lösungsmittel für Celluloid wieder erweicht. Man erhält so ein gegen W., Öle und SS. widerstandsfähiges Material. (Patentbl. **18**. 427. DRP. 92585. 9/7. 96.)

Photographie. **Herman Eliaschov Mendelssohn**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von kupferstichähnlichen Photographien.* Um kupferstichähnliche Photographien herzustellen, werden Negative benutzt, welche aus einem gewöhnlichen Negativ und einer darauf befestigten, dünnen, netzartigen Gelatinefilm zusammengesetzt sind. (Patentbl. **18**. 471. DRP. 92592. 19/11. 95.)

Sprengstoffe. **Eugen Mutzka**, Berlin, *Wasserdichter und schlagwettersicherer Überzug für Sprengpatronen.* An Stelle des nach dem Hauptpatent zu verwendenden Chromleims läſst sich zur Herstellung eines wasserdichten und schlagwettersicheren Überzugs für Sprengpatronen die Verb. von Formaldehyd oder anderen Aldehyden mit Leim oder Gelatine benutzen. (Patentbl. **18**. 441. DRP. 92173. 16/8. 96.; Zus.-Pat. zu 91731. 20/6. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 14. Sept. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 14. 6. Oktober.

Apparate.

Victor Meyer und Max von Recklinghausen, *Vorarbeiten zu einer Untersuchung über Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden.* Nach aufserordentlich mühsamen, durch mehrere Jahre fortgesetzten Verss. ist es den Vff. gelungen, in dem *Magnesit von Veitsch* (Steiermark) ein Material zu finden, das, mit kalt gesättigter $MgCl_2$-Lsg. angerieben, sich zu Hohlbirnen formen liefs. Diese — bisher allerdings nur kleinere Stücke, da den Vff. noch keine genügend grofsen, mit Magnesitziegeln ausgefütterten Öfen zum Garbrennen der App. zur Verfügung standen — schmolzen in der weit oberhalb des F. von Platiniridium liegenden Temperatur des Wassergasofens nicht zusammen und waren selbst bei diesen extremen Hitzegraden gasdicht. — Der verwendete Magnesit von Veitsch bildete eine braunschwarze M. von folgender Zus.:

MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
88,2	0,9	0,6	7,1	0,8	2,4%;

bei Platinschmelzhitze wurde er durch und durch krystallinisch, vollommen dicht und klingend, und die aus ihm geformten Gegenstände verloren, einmal bis zur vollen Weifsglut erhitzt, die Eigenschaft, in der Rotglut zu zerfallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1926—35. 27/9. [24/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

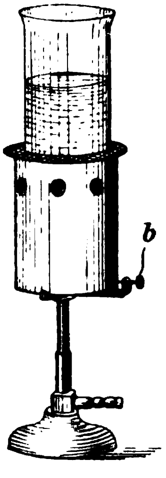


Fig. 68.

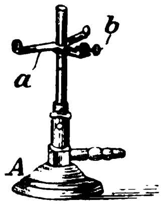


Fig. 69.

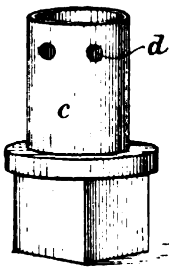


Fig. 70.

R. Steiger, *Ein neues Stativ über den Bunsenbrenner* (Figg. 68, 69, 70). Auf den Bunsenbrenner wird der Dreiarm *a* aufgeschraubt, dessen Enden rechtwinklig nach oben gebogen sind. Der obere offene Cylinder *c* wird auf den Dreiarm gesetzt

und durch Anziehen der Schraube *b* befestigt. Die Öffnungen *d* gestatten den freien Abzug der Flammengase, auch wenn der Cylinder durch ein aufgestelltes Becherglas oben verschlossen ist. Der App. wird durch C. DESAGA in Heidelberg geliefert. (Chem.-Ztg. **21**. 668. 25/8. St. Gallen.) BODLÄNDER.

Fig. 71.

C. A. Lobry de Bruyn, *Eine bequeme Form der Pipette* (Fig. 71). Das Ende der Pipette besteht aus einem 3—4 cm langen Kapillarrohr von 1 mm innerem Durchmesser, welches unten rund geschliffen ist. Bei dieser von STAS herrührenden Einrichtung ist man über den Zeitpunkt des völligen Ausfließens nie im Zweifel, weil das Ausfließen momentan aufhört, und es eine Minute und länger dauert, ehe nach dem Entleeren der Pipette ein Tropfen nachläuft. Beim Wägen des aus einer 25 ccm-Pipette ausgeflossenen W. ergaben sich nur Differenzen von 8—10 mg. (Chem.-Ztg. **21**. 669. 25/8.) BODLÄNDER.

A. Junghahn, *Neue Vorlage für Wasserdampfdestillation von Ölen* (Fig. 72). Das Abfließen des überdestillierten W. erfolgt selbstthätig durch das Rohr *a*, nachdem die Vorlage bis in die Höhe des offenen Rohres *b* mit Fl. gefüllt ist. Öl kann erst ausfließen, wenn das Gefäß vollständig damit gefüllt ist. Verschließt man die

Fig. 72.

Fig. 73.

Öffnung von *b* mit dem Finger, so kann man die Vorlage auch an Stelle eines Scheidetrichters benutzen, indem man das W. durch das Heberrohr *a* ausfließen läßt und den Finger lüftet, sowie Öl in das Rohr *a* tritt. Der App. wird durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. **21**. 669. 25/8.) BODLÄNDER.

A. von der Linde, *Laboratoriumsapparat zum gefahrlosen Eindampfen feuergefährlicher Flüssigkeiten* (Fig. 73). Die Heizung erfolgt durch besonders präparierte Würfel aus Glühstoff, von denen jeder in dem App. mit intensiver Hitze geruchlos 2—3 Stdn. lang brennt. Die Würfel werden durch einen Bunsenbrenner oder nach Übergießen mit Spiritus angezündet. Gießt man A., Bzn., Ä. oder Aceton auf die glühenden Würfel, so erfolgt keine Entflammung. Nur Schwefelkohlenstoff entzündet sich. Springen von Bechergläsern und Stoßen der Fl. beim Eindampfen wird völlig vermieden. Der App. ist durch E. LEYBOLD's Nachf. in Köln a. Rh. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **21**. 669. 25/8.) BODLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering, *Neue Formalindesinfektionsapparate* (Figg. 74 u. 75). Die Verwendungsweise und die Vorteile der App. sind von H. Aronson (Z. Hyg. **25**. 168—78; C. **97**. II. 425) auseinandergesetzt worden. Der „Formalindesinfektor" für gröſsere Räume, Fig. 74, besteht aus dem Spiritusbassin *b* mit den Dochten *o*. In dem auf dem Fuſs *u* stehenden cylindrischen Blechmantel befindet sich der Einsatz *r*, in welchen das komprimierte polymerisierte

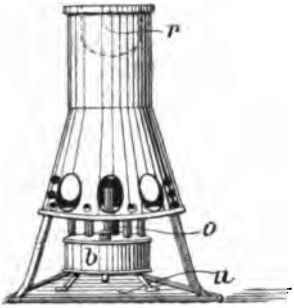


Fig. 74.

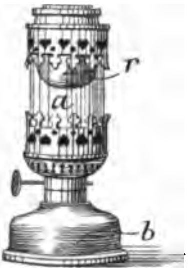


Fig. 75.

Formaldehyd (Trioxymethylen) in Form von Pastillen gebracht wird. Die bei der Verbrennung des Spiritus entstehenden Gase streichen durch Schlitze in *r*, vermischen sich hierbei mit den Formaldehyddämpfen u. verhindern wegen der Ggw. von Wasserdampf deren Polymerisierung. Zur Desodorierung u. Desinfizierung kleinerer Räume dient die „Formalindesinfektions-Desodorierlampe", Fig. 75. (Chem.-Ztg. **21**. 669. 25/8.)

Bodländer.

Anorganische Chemie.

G. G. Boucher, *Ein vielleicht neues Element oder neue Elemente im Guſseisen und Hochofenkesselstaub.* Im Guſseisen ist eine kleine Menge, 0,0019—0,0060°/₀, eines vielleicht neuen Elementes vorhanden. Das Metall wird aus der Lsg. des Eisens in verd. Schwefels. ohne vorherige Trennung von Graphit und Kiesels. durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Sulfid löst sich in Alkalien, Ammoniak und Schwefelalkalien und wird aus der Lsg. durch SS. wieder gefällt. Arsen wird von dem Metall in Form des Ammoniummagnesiumarsenats getrennt, Antimontrisulfid durch Kochen des Gemisches der Sulfide mit verd. Salzs. Kupfer und Wismut werden durch Schwefelwasserstoff aus der alkal. Lsg. gefällt. Das Sulfid hat dunkelbraune Farbe, ist unl. in verd. Salzs. und Schwefels., l. in Salpeters. und Königswasser und wird durch Rösten in ein hellgelbes Oxyd verwandelt, welches bei heller Rotglut flüchtig ist und durch Schmelzen mit Cyankalium zu einem schwarzen Pulver reduziert wird. Das Metall ist unl. in verd. Salzs. und Schwefels., l. in Salpeters. Es verbrennt beim Erhitzen im Luftstrom zu gelbem, flüchtigem Oxyd, das in farblosen Nadeln sublimiert. Die Lsg. des Chlorids giebt mit Alkalien keinen Nd., aber schwache Blaufärbung, mit Thiosulfat Violettfärbung, mit Zinnchlorür auch beim Kochen keinen Nd., mit Tinte oder Eisen einen Nd. des Metalls, sowie Entw. einer Wasserstoffverb. des Metalls, deren Flamme auf Porzellan schwarze Flecke giebt, die in Salzs. und Chlorkalk unl. sind. Dampft man eine Lsg. des Chlorids oder Nitrats mit Schwefels. ein, bis Schwefels. zu entweichen beginnt, so erhält man eine schöne, blaue Lsg., deren Farbe auf Zusatz von W. verschwindet. Ähnliche, aber nicht genau dieselben Rkk. gab ein aus

48*

Hochofenkesselstaub in analoger Weise isoliertes Metall. Die spektroskopische Unters. wird von CROOKES ausgeführt werden. (Chem. News **76**. 99—100. 27/8. Ulverston.)

BODLÄNDER.

W. P. Jorissen, *Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit.* Während eine Lsg. von Natriumarsenit sich bei Ggw. von überschüssigem Mononatriumcarbonat an der Luft nicht oxydiert, findet schnelle Oxydation statt, wenn man der Arsenitlsg. etwas Natriumsulfit zusetzt. Diese von FRIEDRICH MOHR gemachte Beobachtung deutet auf eine Sauerstoffaktivierung durch das Natriumsulfit. Der Vf. prüfte, ob hierbei wie in anderen Fällen von dem aktivierenden Körper ebenso viel Sauerstoff aktiviert würde, als bei seiner Oxydation absorbiert wurde. In der That ergab sich bei den unter mannigfach variierten Bedingungen angestellten Versuchen, dafs Natriumsulfit bei seiner langsamen Oxydation ebenso viel Sauerstoff aktiviert, als es selbst aufnimmt. KESSLER hat (POGG. Ann. **119**. 218. [1863]) die Vorgänge der Sauerstoffaktivierung mit einigen anderen Oxydationserscheinungen unter einen Gesichtspunkt gebracht und als *induzierte Oxydation* bezeichnet. Auch Übermangans., Chroms. und Chlors. wirken oxydierend auf Stoffe ein, die sie sonst gar nicht oder schwer angreifen, wenn gleichzeitig Stoffe zugegen sind, die leicht von diesen Oxydationsmitteln angegriffen werden. (Z. physik. Ch. **23**. 667—72. 24/8. Maandbl. natuurw. **21**. 79—82. Rotterdam.)

BODLÄNDER.

Josef R. Michler, *Neue Darstellungsweise chemisch reinen Schwefelwasserstoffgases für Laboratoriumszwecke.* Wie bekannt, stellt man sich im analytischen Laboratorium für forensische Unterss. seit langen Jahren H- und As-freies H_2S-Gas aus Calcium- oder Bariumsulfid her, welche in Würfelform im Handel längst erhältlich sind. Vf. wendet statt dessen *Calciumsulfhydratlauge* von 19—20° Bé. an. Der Entwickler von 4—5 l Inhalt ist eine WOULFF'sche Flasche mit seitlichem Abflufsrohr am Boden und drei Hälsen; der mittlere ist mit einem Kugeltrichter als Steigrohr armiert, der eine seitliche Hals dient zur Einführung der Säure aus einer tubulierten Flasche, der andere trägt das Gasabführungsrohr. (Chem.-Ztg. **21**. 659. 21/8.)

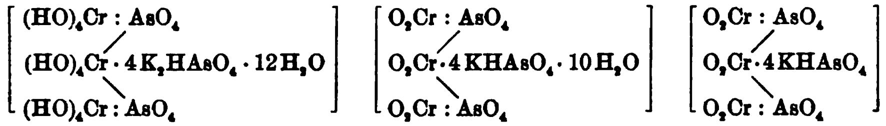
HEFELMANN.

F. Rinne, *Isotypie bei chemisch einfachen Körpern und der Carborund.* Vf. stellt die Ergebnisse der Arbeiten RETGER's (C. **94**. II. 1008; **95**. I. 552 u. 1149) u. seiner eigenen (C. **94**. II. 1005 u. 1011; **95** I. 929) ausführlich zusammen, giebt einige Ergänzungen zu denselben und ordnet den neu erforschten einfachen Körper Carborund (CSi) in die von ihm aufgestellte krystallographische Tabelle ein. Der Carborund legt als hexagonaler, nach der Basis tafeliger Körper mit vielen zum Teil als Vicinalflächen anzusehenden Randflächen, der erst durch eingehendere Unters. Andeutungen von Rhomboedrie u. Hemiëdrie erkennen läfst, den Vergleich mit dem Magnesiumtypus (Mg, Be, Cd, IrOs, ZnO, BeO, ZnS, CdS, FeS, CuS [Covellin], NiAs, NiSb, AgJ, H_2O [Eis], SiO_2 [Tridymit], CdJ_2, PbJ_2) nahe. In der That kehrt der Winkel, den bei diesem Typus die Grundpyramide ($10\bar{1}1$) mit der Basis bildet (117° 51′) nahezu beim Carborund wieder (117° 56′ 49″), so dafs dieser sich eng mit den chemisch einfachen Körpern des Magnesiumtypus verknüpft. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 1—27. Hannover.)

HAZARD.

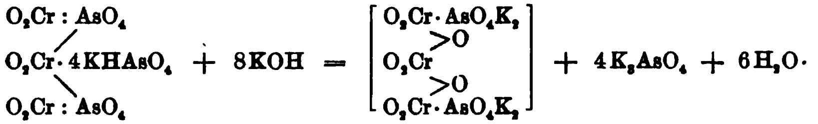
N. Tarugi, *Über das Chromarsenat.* SCHWEITZER, welcher das Chromarsenat aus arseniger S. und chromsaurem Kalium dargestellt hat, giebt an, dafs diese Verb. mit $20H_2O$ krystallisiere, Vf. findet dagegen nach dem Trocknen in vacuo nur $18H_2O$ und schreibt der Verb. die Formel I. zu, nach welcher sie ein Additionsprod. von Chromoxydhydrat an Kaliumarsenat wäre. Wird die Verb. I. bei 60° getrocknet, so verliert sie ihr Hydratwasser und 2 Mol. Krystallwasser und verwandelt sich in die Verb. II., welche bei 120° alles W. verliert und in die Verb. III. übergeht.

I. II. III.



Kocht man Verb. III. mit KOH, so geht alles arsensaure Kali in Lsg., u. man erhält eine neue Verb. IV. nach der Gleichung:

IV.



Durch langes Kochen mit arsenigsaurem Kali in arsenigsaurer Lsg. wird die Verb. IV. in die Verb. V., l. in verd. SS., verwandelt, welche durch KOH in VI. übergeht. Verb. VI. verliert bei 150° W. u. liefert die mit IV. isomere Verb. VII.,

V.

$KAsO_4 : Cr \cdot AsO_4K_2$
$>O$
$KAsO_4 : Cr \cdot 24H_2O$
$>O$
$KAsO_4 : Cr \cdot AsO_4K_2$

VI.

$(HO)_2 : Cr—AsO_4K_2$
$>O$
$(HO)_2 : Cr$
$>O$
$(HO)_2 : Cr—AsO_4K_2$

VII.

$OCr—AsO_4K_2$
$>O$
OCr
$>O$
$OCr—AsO_4K_2$

die bei der Behandlung mit arsenigsaurem Kali und arseniger S. in VIII. übergeht. Verb. VIII. endlich wird durch Ferricyankalium leicht zur Verb. IX., dem *Chrom-*

VIII.

$K_2O_4As \cdot Cr : AsO_4 \cdot Cr \cdot AsO_4 : Cr \cdot AsO_4K$

IX.

$AsO_4 : Cr \cdot AsO_4 : Cr : AsO_4 \cdot Cr : AsO_4$

arseniat, oxydiert. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 153—66. 31/8. [9/7.] Pisa. Institut für pharm. Chemie.) FROMM.

C. Rammelsberg, *Die Arsenverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts, bezogen auf eine einzige Grundmischung.* Viele Erfahrungen sprechen dafür, daß die Verbb. von Arsen oder Antimon mit elektropositiven Elementen isomorphe Mischungen sind, in denen die Atomverhältnisse $R^m : As(Sb)^n$ wechseln können, ohne daß die Form dadurch beeinflußt wird. Was den Schwefelgehalt anlangt, so sieht man, daß von den Eisen-, Nickel- und Kobalterzen einzelne schwefelfrei, sehr viele schwefelarm u. gewisse schwefelreich sind. Da dieser Schwefelgehalt ein allmählich steigender ist, so ist die chemische Natur aller dieser Erze in gleicher Weise zu deuten, und zwar liegen in ihnen, wie sich aus der äußerst wechselvollen Zus. ergiebt, nicht Verbb., sondern isomorphe Mischungen von:

$$R^mAs^n \text{ oder } \frac{RS^2}{xR^mAs^n}$$

vor, wobei As = Sb oder eine Mischung beider sein kann. Wegen der ausführlichen Diskussion der Analysenresultate muß auf das Original verwiesen werden. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 45—66.) HAZARD.

P. Kusnetzoff, *Über die Hydrate des $MnBr_2$.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 330—34. — C. **97**. II. 329.) PINKUS.

J. N. **Bolschakoff**, *Über die Hydrate des* $NiBr_2$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 326—30. — C. **97**. II. 331.) PINKUS.

P. **Chandra Rây**, *Über die Einwirkung von Natriumhyponitrit auf Merkurilösungen.* Aus einer Lsg. von Merkurinitrit wird, wie der Vf. (J. Chem. Soc. London **71**. 348; C. **97**. I. 158. 965) gezeigt hat, durch die nach ZORN und DUNSTAN und DYMOCK dargestellte, Kaliumsulfat enthaltende Natriumhyponitritlsg. *Merkurihyponitrit* gefällt. Man kann dasselbe Salz auch erhalten, wenn man eine konz., möglichst wenig freie Salpeters. enthaltende Merkurinitratlsg. mit der Natriumhyponitritlsg. versetzt. Man stellt die Nitratlsg. her, indem man die gewöhnliche Lsg. mit W. vorsichtig so lange versetzt, bis sich eben ein flockiger Nd. auszuscheiden beginnt, dann kocht und vom basischen Salz filtriert. Diese Lsg. setzt man vorsichtig zur Lsg. des Hyponitrits. Es entsteht ein leichter, gelatinöser Nd. in sehr geringer Menge. Giebt man zu viel Nitratlsg. zu, so bildet sich ein gelber Nd. des basischen Sulfats. Der über Schwefels. getrocknete Nd. hat die Formel $Hg(NO)_2 \cdot 3HgO \cdot 5H_2O$. Aus einer Merkurichloridlsg. erhält man, gleichviel ob sie konz. oder verd. ist, Zusatz von Natriumhyponitrit einen Nd. der Formel $Hg(NO)_2 \cdot 3HgO \cdot 3H_2O$, der mit dem aus Merkurinitritlsg. entstandenen Nd. identisch ist. Daſs bei der Fällung des Merkurihyponitrits aus der Nitratlsg. die Konzentration von groſser Bedeutung ist, während sie auf die Fällung aus der Chlorid- und der Nitritlsg. ohne Einfluſs ist, führt Vf. darauf zurück, daſs das Nitrit den Charakter eines Haloidsalzes habe, daſs in ihm ebenso wie im Hyponitrit das Metall direkt an Stickstoff gebunden sei, während es im Nitrat an Sauerstoff gebunden ist.

Verdünnt man das Filtrat der Fällung des Hyponitrits aus der Nitratlsg., so fällt als gelbes Pulver das *Trimerkurisulfat* $HgSO_4 \cdot 2HgO \cdot {}^1/_2H_2O$. Ein Salz derselben Zus., dessen Wassergehalt direkt bestimmt wurde, erhält man in Form einer krystallinischen Modifikation von hellorange oder orangebrauner Farbe, wenn man das Filtrat vom Hyponitrit nicht verd., sondern über Nacht stehen läſst. Wenn man aber das Filtrat vom gelben Pulver durch 1—2stündiges Kochen konz., erhält man hellgelbe Blättchen oder ein blättriges Pulver des wasserfreien Trimerkurisulfats, $HgSO_4 \cdot 2HgO$. Die Schwefels. entstammt in allen Fällen der immer Sulfat enthaltenden Lsg. des Natriumhyponitrits. — Wenn man das Trimerkurisulfat erhitzt, so erfolgt eine allmählic heintretende Rk., die bei 400° am stärksten ist, nach der Gleichung:

$$2(HgSO_4 \cdot 2HgO \cdot {}^1/_2H_2O) = Hg_2SO_4 + 4Hg + 3O_2 + SO_2 + H_2O.$$

Daſs die Rk. nach dieser Gleichung verläuft, wurde durch quantitative Bestimmungen festgestellt. Zunächst wird das Oxyd dissociiert und verflüchtigt, und es bleibt eine braune Fl., die beim Erkalten zu einer weiſsen, porösen, glasigen M. erstarrt und aus Merkurisulfat besteht, welches sich erst bei weiterer Erhitzung in Merkurosulfat, Schwefeldioxyd und Sauerstoff spaltet:

$$2HgSO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + O_2.$$

Weniger als ${}^1/_5$ des Merkurisulfats zerfällt nach der Gleichung:

$$HgSO_4 = Hg + SO_2 + O_2.$$

Der Vf. glaubt, daſs die Hyponitrite des Silbers und Quecksilbers sich nicht von der untersalpetrigen S. in ihrer Diazoform $\begin{matrix} HO \cdot N \\ \quad \| \\ \quad N \cdot OH \end{matrix}$ ableiten, sondern von einer S. O : N·H, in deren Salzen das Metall direkt an Stickstoff gebunden ist. Diese Ansicht stützt der Vf. darauf, daſs sich die beiden Hyponitrite als solche in Salpeters. l. und durch Alkalien unverändert gefällt werden. Merkurihyponitrit löst sich in Salzs. leichter als in Salpeters. u. wird unverändert durch Alkali gefällt. (J. Chem. Soc. London **71**. 1097—1104. September. Calcutta. Presidency College.) BODL.

P. Chandra Rây, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Merkurihyponitrit.* Wenn man nach der vom Vf. (J. Chem. Soc. London **71**. 348; C. **97**. I. 965) gegebenen Vorschrift aus der durch Dissociation von Merkuronitrit erhaltenen Lsg. von Merkuronitrit und Merkurinitrit das Merkurosalz durch die genau äquivalente Menge Kochsalz ausfällt und zum Filtrat gepulvertes Cyankalium in kleinen Mengen setzt, so erhält man nach einigen Stunden einen Nd. von *Merkurohyponitrit* der Formel $3Hg(NO)_2 + 5Hg(OH)_2$. Da das Hyponitrit sich ohne Entw. von Gas bildet, erfolgt die Rk. wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$Hg(NO_2)_2 + 2KCN = Hg(NO)_2 + 2KONO.$$

(J. Chem. Soc. London **71**. 1105—6. September. Calcutta. Presidency College.) Bodl.

J. Lagutt, *Zur Darstellung des Mussivgoldes.* Bei Darst. von Mussivgold durch Erhitzen von $SnCl_2$, Sn-Spänen oder SnO_2 mit S und NH_4Cl wurde bisher dem NH_4Cl eine die Reaktionswärme ableitende und dadurch die Zers. des gebildeten SnS_2 verhindernde Rolle zugeschrieben. Dieser Theorie entgegen sind: 1. die völlige Dissociation des NH_4Cl bei 350° gegenüber der zur Bildung des Mussivgoldes erforderlichen Temperatur von 450—500°. — 2. Verss. des Vf. nach welchen bei Anwendung von Ammonsulfat oder Rhodanat an Stelle des NH_4Cl kein Mussivgold entstand, obgleich das Sulfat durch seine niedere Zersetzungstemperatur (140°) nach jener Theorie besonders geeignet erschien. Der wirksame Faktor ist das Cl des NH_4Cl, welches durch Bildung flüchtiger Sn-Verbb. die Bildung des Mussivgoldes ermöglicht. Mit NH_4Br. wurde vom Vf. ebenfalls Mussivgold erhalten. Die Gewinnung dieses Präparats durch Sublimieren von SnS_2 mit S widerspricht dieser Anschauung nur scheinbar; denn wie Vf. durch Verss. belegt, liefert nur das HCl haltige SnS_2 Mussivgold, während mit dem durch Waschen von HCl befreiten SnS jener Körper nicht entsteht. Durch Erhitzen von Sn und S wurde kein Mussivgold gewonnen. Reines SnO_2 mit S erhitzt, gab geringe Mussivgoldbildung; vielleicht entsteht hier zunächst als flüchtige, die B. des Präparats herbeiführende Verb. SnS.

Die B. des Mussivgoldes bei Gegenwart von NH_4Cl verläuft nach:

$$Sn + 4NH_4Cl + S_2 \longrightarrow SnS_2 + 4NH_4Cl.$$

Sobald bei stärkerem Erhitzen Schwefelammon auftritt, sind folgende Umsetzungen anzunehmen:

$$Sn + 4NH_4Cl \longrightarrow SnCl_4 + 4NH_4;$$
$$4NH_4 + S_2 \longrightarrow 2(NH_4)_2S \text{ entweicht;}$$
$$SnCl_4 + 2NH_4Cl \longrightarrow SnCl_4, 2NH_4Cl \text{ (Pinksalz)}$$

sublimiert heraus. Schnelles Erhitzen begünstigt die letzte Rk., langsames erhöht die Ausbeute an Mussivgold. Bei der praktischen Darst. des Präparates ist in erster Linie die Art des Erhitzens von Bedeutung, in Zusammenhang mit des Vf.'s Theorie, daſs das verflüchtigte Sn mit dem verflüchtigten S zu SnS_2 in Krystallform (Mussivgold) zusammentritt. Vf. empfiehlt als erprobt für Mussivgold I. hellgelb: 50 g Zinnsalz, 25 g Schwefelblumen, II. rötlich: 50 g Sn-Amalgam (1 : 1) 25 g Zinnsalz, 35 g Schwefelblumen, 35 g NH_4Cl; das Zinnsalz wird in beiden Fällen unentwässert angewandt. Die gutgemischten Bestandteile werden in einer mit 3facher Lage Asbestpapier umwickelten Retorte über einem groſsen Gebläsebrenner erhitzt unter Drehen der Retorte, damit alle Teile gleich durchwärmt. Die Temperatur läſst man im Lauf von 3—$3^1/_2$ Stdn. langsam steigen. Wegen der schlechten Wärmeleitung des Mussivgoldes dürfen zu groſse Mengen nicht verarbeitet werden. (Z. angew. Ch. **1897**. 557—60. 1/9. Techn.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Zürich.)
Schmitz-Dumont.

A. Cossa, *Über die Konstitution der Platosemiaminverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 11—18. — C. **97**. II. 255.) Fromm.

Organische Chemie.

Eduard Buchner, *Über Derivate des Cykloheptans.* Die Reduktion der *Isophenylessigsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 633; C. **97**. I. 919) ergab eine (nicht näher beschriebene) S., $C_7H_{13}\cdot COOH$, welche möglicherweise *Cykloheptancarbonsäure* sein dürfte. Des Vergleiches wegen hat Vf. deshalb die Verss. von Spiegel, welcher (J. chem. Soc. London **39**. 541; Chem. News. **44**. 237; C. **82**. 37) die letztere bereits kurz beschrieben hat, wiederholt. Durch Anlagerung von HCN an Suberon, $C_7H_{12}O$, hat er bisher ein Gemenge von *Oxycykloheptancarbonsäure*, $C_7H_{12}(OH)\cdot COOH + {}^1/_2\ H_2O$ (F. 79—80°) und deren *Amid* $C_8H_{15}NO_2$ (Blättchen aus Bzl.; F. 130°) erhalten. (Ber. Dtsch chem. Ges. **30**. 1949—50. 27/9. [2/8]. Chem. Labor d. Univers. Tübingen.) Stelzner.

Emerich Szarvasy, *Über methylkohlensaures und methylschwefligsaures Magnesium.* In Methylalkohol gelöstes Magnesiummethylat $Mg(OCH_3)_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 305. 806; C. **97**. I. 538. 1012) vereinigt sich mit CO_2 oder SO_2 zu *methylkohlensaurem* $Mg(O\cdot CO\cdot OCH_3)_2$, bez. *methylschwefligsaurem Magnesium* $Mg(O\cdot SO\cdot OCH_3)_2$; letzteres entsteht auch bei der Einw. von SO_2 auf ersteres. Die Substanzen sind weiße, amorphe, in Methylalkohol ll. Pulver, die durch W. in Methylalkohol und Magnesiumhydrocarbonat, bez. -sulfit zerlegt werden, während SS. sie in Methylalkohol, CO_2, bez. SO_2 und die betreffenden Mg-Salze spalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1836—38. 27/9. [7/6]. Allgem. chem. Labor. d. Techn. Hochschule. Budapest.) Stelzner.

Hans von Baeyer und **K. A. Hofmann**, *Acetodiphosphorige Säure.* Bei der Einw. von PCl_3 auf Eg. entstehen phosphorige S. und Acetylchlorid; erhitzt man $CH_3\cdot COCl$ mit $HPO(OH)_2$ auf 120°, so entsteht acetylpyrophosphorige Säure, $CH_3\cdot CO\cdot P_2H_3O_5 + 2H_2O$ (Menschutkin, Liebig's Ann. **133**. 317). Läßt man jedoch ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eg. und 80 g PCl_3 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde am Rückflußkühler u. nach dem Abdestillieren des Chlorids noch einige Minuten auf 120—130°, so erhält man *acetodiphosphorige* S., $CH_3C\cdot(OH)\cdot[PO\cdot(OH)_2]_2$, die man am besten mittels des Calciumammoniumsalzes $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_4)_2$ [Radial oder bündelförmig vereinigte Nadeln von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung; enthält 52,7 % Krystallwasser; verwandelt sich bei 80° in das Salz $C_2P_2O_5H_2Ca(NH_4)$] abscheidet u. reinigt. Die gleiche S. entsteht auch beim Kochen von krystallisierter phosphoriger S. mit $CH_3\cdot COCl$ und schließlichem Erhitzen auf 120°. Die B. der S. dürfte sich so vollziehen, daß zunächst acetylphosphorige S., $H_3C\cdot OC\cdot PO(OH)_2$ entsteht (Menschutkin, Liebig's Ann. **133**. 317; Wedensky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 31), welche sich dann mit phosphoriger S. kondensiert. Die acetodiphosphorige S. ist fünfbasisch und reduziert $AgNO_3$-Lsg. nur in Gegenwart von KOH, nicht aber von NH_3 oder in neutraler Lösung. Der P dürfte in ihr, dem Verhalten gegen $KMnO_4$ nach, wahrscheinlich in der Oxydationsstufe der phosphorigen S. vorliegen; bei der Darst. der S. werden weder Phosphors., noch niedrigere Oxydationsprodd. des P nebenher gebildet. Die Spaltung der S. gelingt nur schwer: Beim 8-stündigen Erhitzen mit 5 %ig. NaOH auf 170° wird nur ein Teil zers., selbst 16-stündiges Erhitzen mit 15 %ig. Schwefels. auf dieselbe Temperatur bewirkte nur unvollständigen Zerfall in phosphorige S. und Essigsäure. — *Salze:* $C_2P_2O_6H_3CaAg$. Doppelbrechende, farblose oder schwach gelbliche Stäbchen; entsteht aus dem obigen Calciumdiammoniumsalz durch Digestion mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. — $C_2P_2O_7H_4Mn(NH_4)_2$. Rötliche

Nadeln. — $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_3 \cdot OH)_2$. Beim Erwärmen des Calciumammoniumsalzes mit salzs. Hydroxylamin + KOH; radial vereinte Prismen, die FEHLING'sche Lsg. stark reduzieren. — $C_2P_2O_7H_5Ca(NH_3 \cdot OH)$ bildet sich bei stark überschüssig vorhandenem $NH_3 \cdot OH$. — $C_2P_2O_7H_3Na_2(NH_4)_3 + H_2O$. In reinem W. zl. Nadeln; giebt beim Erhitzen auf 100° 2 Mol. NH_3 ab und wird dann von $AgNO_3$ in das Salz $C_2P_2O_7H_5Ag_3$ (in W. swl. Stäbchen) verwandelt. — $C_2P_2O_7H_4Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$ wird beim Einleiten von CO_2 in die heiße gesättigte Lsg. des Dinatriumtriammoniumsalzes erhalten. Doppelbrechende, flache Nadeln von gerader Auslöschung, die bei 110° das Krystallwasser, sowie je 1 Mol. NH_3 und Konstitutionswasser verlieren. — $C_2P_2O_7H_3Na(NH_4)$ entsteht beim Krystallisieren des vorangehenden Salzes aus deutlich s. Lsg.; in W. ll. — Die ammoniakfreien Na- und K-Salze sind in W. sll. — $C_2P_2O_7H_3Na_5 + 3H_2O$. Beim längeren Erhitzen der $Na-NH_4$-Verb. mit NaOH; kugelig vereinte Nadeln von stark alkal. Rk. — Das analoge K-Salz ist ebenfalls in W. ll. (Ber. Dtsch. chem Ges. **30**. 1973—78. 27/9. [9/8]. Chem. Labor. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Adolf Baeyer, *Über den Doppelaldehyd der Korksäure.* Auf dem Wege, auf welchem aus der α-Oxypinsäure der Aldehyd der Norpins. erhalten wurde (BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1909; C. **96**. II. 491) läßt sich auch das Ba-Salz der aus Dibromsebacinsäure (vgl. AUWERS u. BERNHARDI, Ber. Dtsch chem. Ges. **24**. 2232; C. **91**. II. 420) beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ entstehenden *Dioxysebacinsäure* $HOOC \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ in den *Doppelaldehyd der Korksäure (Octandial)* $OHC \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO$ überführen. Zu diesem Zweck treibt man Wasserdampf durch das Gemisch von 60 g dioxysebacins. Ba, 98 g PbO_2 und der zur Bindung des Ba und Pb nötigen Menge 25%ig. Phosphors., sättigt das Destillat mit Ammonsulfat und äthert aus. Das Octandial ist ein farbloses, in wss. Lsg önantholartig riechendes Öl, welches unter teilweiser Zers. bei 230—240° siedet; destilliert man es bei 30 mm, so geht zwischen 140—145° ein farbloses Öl über, das alsbald zu einer kautschukartigen M. erstarrt. Dieser so erhaltene *polymere Korksäurealdealdehyd* $(C_8H_{14}O_2)_x$ liefert beim Erhitzen auf 230—240°, sowie beim Kochen mit verd. Schwefels. den monomolekularen Doppelaldehyd zurück. — *Dioxim des Oktandials* $C_8H_{14}(:N \cdot OH)_2$. Prismen aus A.; F. 150—155°; wl. in W., k. A. — *Semicarbazon* $C_8H_{14}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Kugelige, in W., A., Ä. wl. Aggregate; F. 183—185° unter Zers. — Die Oxydation des Aldehydes zu Korksäure gelingt mit $KMnO_4$ in verd. Na_2CO_3-Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1962—65. 27/9. [6/8]. Chem. Labor. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Rudolf Wegscheider, *Über die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden.* Vf. beschreibt I. Einw. von Natriummethylat und Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid a. in Siedehitze, b. in der Kälte. — II. Einw. von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid a. bei Ggw. von wasserhaltigem Bzl., b. bei Ggw. von wasserfreiem Bzl. — III. Einw. von Natriummethylat auf β-Hemipinmethylesters. und kommt zu folgenden Ergebnissen: Die Einw. von A. auf Säureanhydride verläuft anders als die von Alkoholaten; letztere liefern α- und β-Esters., und zwar um so mehr β-S., je weniger A. und W. zugegen sind, während A. überwiegend α-Esters. ergiebt. Vf. deutet diese Regelmäßigkeit elektrolytisch. Beim Umkrystallisieren der *α-Hemipinmethylestersäure,* F. 121—122°, findet Vf. eine *physikalisch isomere Säure,* F. 138°, über die später berichtet werden soll. (Monatshefte f. Chemie **18**. 418—32. 30/8. [8/7.] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) ROTH.

Karl Kjellin, *Über Isomerieerscheinungen bei den Produkten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester.* Bei der Einw. von Diazoniumchloriden auf Cyanessigester (KRÜCKEBERG, J. pr. Chem. [2.] **49**. 323; C. **94**. I. 1019; UHLMANN,

J. pr. Chem. [2.] **51**. 217; C. **95**. I. 781; MARQUARDT, J. pr. Chem. [2.] **52**. 160; C. **95**. II. 600) hatte sich gezeigt, dafs die erhaltenen Kuppelungsprodd. CN·CH·(N : N·R)·$COOC_2H_5$ ganz allgemein in zwei Isomeren auftreten. Die gleiche Erscheinung ist nun, wenn auch weniger deutlich und nicht allgemein, bei analogen Substanzen aus Acetessigester zu beobachten. So dürften z. B. die grofsen Differenzen in den FF. (59,5—83°), die von verschiedenen Beobachtern bei dem einfachsten Körper dieser Reihe, dem aus Diazobenzolchlorid und Acetessigester darstellbaren *Benzolazoacetessigester*, CH_3·CO·CH(N_2·C_6H_5)·$COOC_2H_5$, gefunden worden sind, auf das Vorliegen eines Gemisches zweier Isomeren zurückzuführen sein, deren Trennung dem Vf. allerdings nicht gelang. — Bei dem *o-Chlorbenzolazoacetessigester*, CH_3·CO·CH(N_2·C_6H_4Cl)·$COOC_2H_5$, war es dagegen möglich, beide Isomere zu fassen. Erhält man das nach dem Umkrystallisieren aus Lg. oder A. gewonnene Prod. — kleine, dunkelgelbe Nadeln —, das bei ca. 70° erweicht u. zwischen 80—83° schm., längere Zeit im geschm. Zustand, oder kocht man es mit A., so bekommt man wasserhelle Prismen, deren F. bei 62—63° liegt, u. die sich bei 0° in 12 Tln. Lg. l.; nimmt man diese in der berechneten Menge alkoh. KOH auf und krystallisiert das mit HCl Ausgefällte aus Lg. um, so erhält man Nadeln vom F. 83°, die sich bei 0° erst in 50 Tln. Lg. l. Beim Verseifen geben beide Modifikationen dieselbe S. vom F. 123°. — Das gleich zusammengesetzte *p-Chlorprodukt* trat nur in einer Form vom F. 83° auf; dagegen scheint der aus symm. Tribromdiazoniumbromid und Acetessigester erhältliche

I.	II.
CH_3·CO·CH·$COOC_2H_5$	CH_3·CO·C·$COOC_2H_5$
N : N·C_6H_4Cl	N·NH·C_6H_4Cl

Tribrombenzolazoacetessigester, $C_6H_2Br_3$·N_2·CH(CO·CH_3)·$COOC_2H_5$ (gelbe Nadeln) wiederum in zwei Modifikationen zu existieren, u. zwar dürfte der F. der hochschm. bei 121—123° liegen, während der der niedrig schm. nicht genau zu bestimmen war, da nach verschiedenen Umlagerungsmethoden immer nur Gemische gewonnen wurden, die zwischen 95—109° schm. — Bei folgenden Körpern wurden keine Isomeren aufgefunden: *m-Chlorbenzolazoacetessigester*, ClC_6H_4·N_2·CH(CO·CH_3)·$COOC_2H_5$, dunkelgelbe, wasserhelle Prismen aus Lg.; F. 70—80°; F. des aus sd. A. umkrystallisierten Prod. oder der erstarrten Schmelze 60—70°. — *o-Brombenzolazoacetessigester*, BrC_6H_4·N_2·CH(CO·CH_3)·$COOC_2H_5$, gelbe Nadeln, F. 65—70°. — *o-Nitrobenzolazoacetessigester*, (NO_2)·C_6H_4·N_2·CH(CO·CH_3)·$COOC_2H_5$, kleine, goldglänzende Blättchen; F. 85—95°. — Die analoge *p-Nitroverbindung* krystallisierte aus A. in gelben Nadeln vom F. 122—123°. — *o-Chlorbenzolazonitroäthan*, ClC_6H_4·N_2·CH(NO_2)·CH_3, orangegelbe Blättchen aus A.; F. ca. 112° unter Zers. — Das Auftreten der Isomeren kann man, wie es E. v. MEYER thut, auf strukturchemischem Wege erklären (Formel I. und II.), jedoch scheinen dem Vf. mehrere Gründe für das Vorliegen stereomerer

III.	IV.
CH_3·CO·C·$COOC_2H_5$	CH_3·CO·C·$COOC_2H_5$
ClH_4C_6·HN·N	N·NH·C_6H_4Cl

Hydrazone zu sprechen, von welchen wohl der plausibelste der ist, dafs die Diazoniumsalze mit alkylierten Acetessigestern oder Cyanessigestern überhaupt nicht reagieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1965—69. 27/9. [11/8.] Lab. d. Prof. HANTZSCH. Würzburg.) STELZNER.

C. Montemartini, *Über γ-Ketonsäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf *β*-Methyllävulins. und darauf folgende Addition von Blaus. und Verseifung erhält Vf. *α-β-Dimethylglutarsäure* u. *Methyl-*

bernsteinsäure als Endprodd. Um die B. der Methylbernsteins. zu erklären, unternimmt Vf. die Unters. der ersten Zwischenprodd. dieser Rkk. und findet, daſs bei der Einw. von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf *β*- und *α*-Methyllävulinsäure, auch auf Lävulins. je zwei Prodd. resultieren je eines Kp. 100—110°, welches die unveränderten SS., und je eines Kp. 200—210°, welches die neuen noch nicht mit Erfolg analysierten Verbb. enthält. — Während die bei 100—110° sd. Prodd. aus *β*-Methyllävulin Semicarbazone geben, die mit denen des Ausgangsmaterials identisch sind, ist dies mit den Prodd. aus Lävulins. selbst nicht der Fall. Die zu diesen Verss. verwendete Lävulins. ist aus Lävulose bereitet u. soll, wie Berthelot früher angegeben hat, aus zwei verschiedenen SS. bestehen. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 176 bis 182. 31/8. Rom. Univ.-Inst. f. pharm. Chemie.) Fromm.

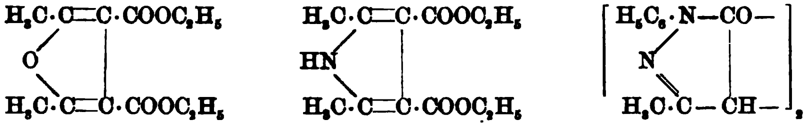
Bevan Lean u. Frederic H. Lees, *Wechselwirkung von Äthylenchlorid, Malonsäureester und Natriumäthylat.* (J. Chem. Soc. London **71**. 1062—68. September. The Owens College. — C. **97**. II. 541.) Bodländer.

C. Paal und F. Haertel, *Über einige Derivate des Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureesters.* Bei der Einw. von J auf die Na-Verb. des Diacetbernsteinsäureesters entsteht, wie bereits Just (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2636) angegeben hat, *Diacetfumarsäureester* (Nadeln aus verd. A.; F. 95—96°; Ausbeute 5—10% der Theorie) nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot Na\cdot COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot Na\cdot COOC_2H_5 \end{array} + 2J = 2NaJ + \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\, \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot COOC_2H_5 \end{array}.$$

Die Verseifung dieses Esters gelang nicht; bei der Einw. von Phenylhydrazin wurde eine *Verbindung* $C_{22}H_{22}N_4O_3$ (glänzende, flache Nadeln oder längliche Blättchen aus A.; F. 138°; ll. in h. A., Ä., Bzl., $CHCl_3$) erhalten, die sich bei stärkerem Erhitzen zers., ohne Pyrazolblau zu liefern. — Die Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-Verb. des Diacetbernsteinsäureesters ergab nicht, wie erwartet wurde, Diacetdibenzoylbernsteinsäureester, sondern den isomeren *Bisbenzoyloxykrotonsäureester*, $(CH_3\cdot C(O\cdot COC_6H_5):C\cdot COOC_2H_5)_2$ (Nadeln aus verd. A., F. 110°; wl. in Lg.; mäſsig l. in k. A., leichter in Ä.), der — was für die angenommene Formel beweisend ist — von Na-Alkoholat in Natriumdiacetbernsteinsäureester und Äthylbenzoat, $C_6H_5\cdot COOC_2H_5$, zerlegt wurde, während konz. Schwefels. ihn in *Carbopyrotritarsäureester* (I.) und Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5\cdot CO)_2\cdot O$, u. alkoh. NH_3 ihn analog in *α-α'-Dimethylpyrroldicarbonsäureester* (II.) u. Benzamid spalteten. Phenylhydrazin lieferte, neben *symm. Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (glänzende Prismen aus verd. A., F. 168°), das *Bisphenylmethylpyrazolon* (III.) von Knorr.

I. II. III.



Die Umsetzung der Na-Verb. des *Dibenzoylbernsteinsäureesters*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CNa\cdot COOC_2H_5)_2$, mit Acetylchlorid ergab den *Bisphenylacetyloxyakrylsäureester*, $[C_6H_5\cdot C(O\cdot COCH_3):C\cdot CO_2C_2H_5]_2$ (in A., Ä., Bzl. zll. Nadeln aus A.; F. 106°), mit Benzoylchlorid den *Bisphenylbenzoyloxyakrylsäureester*, $[C_6H_5\cdot C\cdot(O\cdot COC_6H_5):C\cdot CO_2C_2H_5]_2$ (Nadeln aus A., F. 204°; wl. in A., leichter in Ä., Bzl.). Wirkt man mit J auf die

in Ä. suspendierte Na-Verb. des Dibenzoylbernsteinsäureesters ein, so gewinnt man neben öligen Prodd. den *Dibenzoylfumarsäureester*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot CO_2C_2H_5)_2$, in grofsen, rechtwinkeligen Tafeln vom F. 75°, der von alkoh. KOH rasch in *Dibenzoyläpfelsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (COCOOH) \cdot C(OH)(COCOOH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (kurze Nädelchen aus verd. A., F. 157—158° unter Zers.; ll. in A., Essigester), umgewandelt wird. — Kocht man Dibenzoylbernsteinsäureester unter zeitweiligem Zusatz von konz. NH_3 in Eg.-Lsg., so erhält man den von Knorr (Liebig's Ann. **293**. 107; C. **96**. II. 1019) beschriebenen *2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{22}H_{21}NO_4$; erhitzt man dagegen den Ester für sich in Eg., so fällt auf Zusatz von NH_3 eine Verb. noch unbekannter Konstitution aus, die in A. wl., bei 195° schm. Nadeln bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1991—98. 27/9. [7/8.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

Adolf Baeyer und **Victor Villiger**, *Über das β-Lakton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.* In dem in der Überschrift genannten β-Lakton ist der erste Repräsentant dieser Körperklasse in der aliphatischen Reihe aufgefunden worden. — *Monobrom-asymm.-Dimethylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C(COOH) \cdot CHBr.COOH$, entsteht nach der Volhard'schen Methode neben etwas höher bromierter Substanz, aus asymm. Dimethylbernsteinsäure, PBr_3 und Br. Das von den Vff. erhaltene, nicht ganz reine Prod. kam aus HCl in Krystallen vom F. 167°, aus Bzl. in anscheinend benzolhaltigen vom F. 136° heraus und war in W. sll. Beim Versetzen seiner eisgekühlten wss. Lsg mit Ag_2O entstand momentan das *β-Lakton der asymm. Dimethyläpfelsäure* $\begin{array}{l}(CH_3)_2 \cdot C \text{——} CH \cdot COOH \\ \quad\quad\quad OC \text{——} O\end{array}$ $+ H_2O$. Dicke Tafeln aus Äther + Bzl., die bei 45° im Vakuum das Krystallwasser verlieren, dasselbe aber beim Liegen an der Luft rasch wieder aufnehmen; F. der wasserhaltigen Verb. 54—55°, der wasserfreien 45—47°, wl. in Bzl., Lg., sonst sll.; beim Kochen mit W. tritt keine, beim Erhitzen auf 250—260° nur eine geringe Abspaltung von CO_2 ein. Erwärmt man das Lakton mit NaOH, oder kocht man die asymm. Monobromdimethylbernsteinsäure mit $Ba(OH)_2$, so erhält man die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 860; C. **97**. I. 1015) von Conrad beschriebene *asymm. Dimethyläpfelsäure*, $HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, von der Vff. noch Folgendes angeben: Zu Krusten vereinigte Prismen aus Essigester; F. 129—131°; sll. in W.; zll. in Ä., Essigester; swl. in Bzl., $CHCl_3$; das Ag-Salz krystallisiert aus h. W. in Nädelchen. Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht ein Sirup, der sich beim Eindampfen mit W. in *Acetyldimethyläpfelsäure*, $HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$, (F. 140°) verwandelt. Beim Erhitzen auf 200° verliert die S. W. und hinterläfst ein Harz. Die Überführung in das Lakton durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder auf anderem Wege gelang nicht. (Ber. **30**. 1954—58. 27/9. [6/8.] Chem. Labor. d. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Julius Berend Cohen und **William Hudson Harrison**, *Die Einwirkung aromatischer Amine auf Diacetylweinsäureanhydrid.* Löst man Diacetylweinsäureanhydrid unter mäfsiger Erwärmung in viel Anilin und läfst die Lsg. mehrere Tage stehen, so erhält man *Monoacetyltartranilid*, $C_{18}H_{18}N_2O_5$, Nadeln, F. 148°. Erwärmt man 10 g Diacetylweinsäureanhydrid mit 8,5 g Anilin $^3/_4$ Stdn. auf 150° u. krystallisiert aus Bzl., so erhält man goldgelbe, spindelförmige Krystalle der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ oder $C_{16}H_{12}N_2O_2$, die sich bei 200°, ohne zu schm., zers., in Natronlauge unl. sind, aber beim Kochen mit Natronlauge allmählich unter Entw. von Anilindämpfen gel. werden. Die Lsg. enthält weder Weins., noch Dioxyweinsäure. Ähnliche goldgelbe Verbb., deren Formel noch nicht sichergestellt ist, entstehen auch beim Erhitzen von Diacetylweinsäureanhydrid mit p-Toluidin und mit β-Naphtylamin. (J. Chem. Soc. London **71**. 1060—62. September. The Yorkshire College.) Bodländer.

O. Loew, *Zweite Richtigstellung in Betreff der Kondensationsprodukte des Formaldehyds.* Antwort auf die Bemerkungen E. Fischer's u. Tollens' in der Chem.-Ztg. **21**. 635. 636 (C. **97**. II. 613), aus der hervorzuheben ist, daſs es dem Vf. gelungen ist, nach einem neuen Verf., das noch nicht mitgeteilt wird, durch *Kondensation von Glycerose* zu zwei Zuckerarten zu gelangen, von denen die eine ein in Blättchen vom F. 151°—153° krystallisierendes Osazon besitzt, während das Osazon der anderen mit dem Formosazon bis auf eine Differenz von 16° im F. übereinstimmte. (Chem.-Ztg. **21**. 718—19. 8/9.) Stelzner.

N. Tarugi und **G. Nicchiotti**, *Beitrag zum Studium einiger Reaktionen des Ferrocyankaliums mit Glucose und ihre Anwendung zur volumetrischen Analyse.* Vff. lassen Ferricyankalium und Glucose in sd. alkal. Lsg. bei verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Lsgg. aufeinander wirken und stellen die bei den verschiedenen Verdünnungsgraden feintretenden Gleichungen fest. Werden normale Lsgg. aller drei Verbb. verwendet, so ergiebt sich die Gleichung:

$$10\,FeCy_6K_3 + 17\,KOH + 2\,C_6H_{12}O_6 = 10\,FeCy_6K_4 + 2\,C_2H_3KO_2 + K_2CO_3 + 12\,H_2O,$$

d. h. es werden CO_2 u. Essigs. als Oxydationsprodd. gebildet. Werden $^1/_{10}$-normale Lsgg. verwendet, so ändert sich die Gleichung, und es entstehen je nach den verwendeten Mengen KOH, Glucons. u. Essigs. oder Glucons., Essigs. u. CO_2. Kommen endlich $^1/_{40}$-normale Lsgg. zur Verwendung, so können Gleichungen erreicht werden, bei denen nur Glucons. entsteht. Die beobachteten Daten verwerten Vff. zu den folgenden maſsanalytischen Bestimmungen:

Bestimmung von Ferricyankalium.

1. 2 ccm N.-Glucoselsg. werden mit 17 ccm N.-KOH zum Sd. erhitzt und die Ferricyankaliumlsg. bis zum Farbenumschlag zutropfen gelassen. Die verbrauchte Menge von Kubikzentimetern entspricht 3,29 g des Salzes.

2. 4 ccm $^1/_{10}$ N.-Glucoselsg. und 21 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH werden zur gleichen Rk. verwendet. Die verbrauchten Kubikzentimeter entsprechen 0,329 g des Salzes.

3. 5 ccm $^1/_{40}$ N.-Glucoselsg. und 19 ccm $^1/_{40}$ N-KOH ebenso verwendet, zeigen 0,0822 g Ferricyankalium an.

Bestimmung von Glucose.

1. 10 ccm N.-Ferricyankalium und 17 ccm N.-KOH werden zum Sd. erhitzt und die Zuckerlsg. bis zur Farblosigkeit zugesetzt. Die verbrauchten Kubikzentimeter enthalten 0,36 g Glucose.

2. Dieselbe Rk. mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Ferricyankalium u. 21 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH zeigt 0,0725 g Glucose.

3. Dieselbe Rk. mit 10 ccm $^1/_{40}$ N.-Ferricyankalium u. 19 ccm $^1/_{40}$ N.-KOH zeigt 0,0225 g Glucose an.

Bestimmung von KOH.

1. 0,952 g KOH werden angezeigt von 10 ccm N.-Ferricyankalium und 2 ccm N.-Glucoselsgg.

2. 0,1176 g KOH werden angezeigt von je 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Ferricyankalium und $^1/_{10}$ N.-Zuckerlsg.

3. 0,0266 g KOH werden verbraucht von je 10 ccm $^1/_{40}$ N.-Lsgg. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 131—53. 31/8. [Mai.] Pisa. Inst. f. pharm. Chemie.) Fromm.

Benjamin Samuel Bull, *Über β-Oxycellulose.* 75 g Baumwolle wurden mit 750 g 60%ig. Salpeters. 24 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Dann wurde die S. abgesaugt und die M. wurde durch successive Behandlung mit 60%iger Salpetersäure, 60%igem A., 90%igem A. und Ä. gereinigt. Die β-Oxycellulose giebt mit W. einen gelatinösen Brei und löst sich klar in wss. Ammoniak, Pyridin, Piperidin, Natriumcarbonat und verd. Alkalien. Letztere Lsg. wird auf Zusatz von konz. Ätznatron

gelatinös und bei weiterem Zusatz wieder klar u. leichtflüssig. SS. fällen die Oxycellulose aus den Lsgg. Reinigt man die Oxycellulose durch Dialyse, so giebt sie mit W. eine klare, etwas opalisierende Lsg. Mit SCHULZE's Reagens giebt sie blauviolette Färbung, reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. und giebt ein in W. l., in A. unl. Xanthat. Das bei 100° getrocknete Prodd. enthält 41,92% C, 6,27% H und 51,81% O; H : O = 1 : 8,26. Durch Behandlung der Lsg. von β-Oxycellulose in viel Alkali mit Benzoylchlorid erhält man ein *β-Oxycellulosebenzoat*, welches in Nitrobenzol l. ist und durch wiederholte Lsg. in Nitrobenzol und Fällung durch Ä. gereinigt wurde. Vier Präparate gaben bei der Verseifung mit Alkali 68,88—69,93% Benzoës. ab. Diese Zahl entspricht der Formel $C_{18}H_{21}(COOC_6H_5)_6O_8$, welche 68,6% Benzoës. enthalten müfste. Minder gut stimmen die Ergebnisse der Elementaranalyse; gefunden 60,4—63,4% C, 4,9% H, berechnet 65,23% C, 4,78% H. Durch Digestion von 10 g Oxycellulose mit einem Gemisch von 150 g konz. Schwefels. und 150 g rauchender Salpetersäure wurde ein Prod. erhalten, welches durch Filtration, Waschen, Trocknen, Lösen in Aceton und Giefsen der Lsg. in W. gereinigt wurde. Das so erhaltene *β-Oxycellulosenitrat* ist l. in k. konz. Schwefels., in einem Gemisch von A. und Ä., Essigäther, Aceton, Eg., Nitrobenzol u. Methylalkohol, unl. in Äthylalkohol. Durch gelbes Schwefelammonium wird das Nitrat vollständig denitriert; das dabei entstehende Prod. ist aber nicht β-Oxycellulose, da es mit W. nicht aufquillt und sich in Natronlauge kaum löst. Der Stickstoffgehalt verschiedener Präparate variiert zwischen 11,56 u. 11,86%; berechnet für $C_{18}H_{21}(NO_3)_6O_8$ 11,78%. (J. Chem. Soc. London **71**. 1090—97. Sept. South Kensington.) BODLÄNDER.

Robert Ehrhardt, *Über die Einwirkung von Furfurol auf p-Diamine.* Erhitzt man frisch destilliertes *o-Tolidin* $(CH_3)(NH_2)\cdot C_6H_3\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ (1 Mol.) mit Furfurol, $C_4H_3O\cdot CHO$, (3 Mol.) langsam auf 180°, so entsteht *Furfuro-o-tolidin* $[C_4H_3O\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$ (goldgelbe Blättchen aus h. Aceton. F. 188—189°; ll. in Bzl., Toluol, schwerer l. in A., Ä., Aceton, Lg. und in W.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ gelbgrün, beim Erhitzen oliv gefärbt), verreibt man jedoch o-Tolidin mit Furfurol, so erstarrt die Mischung zu einem grünlichgelben Additionsprod., welches beim Erhitzen mit verd. HCl in Furfuro-o-tolidin übergeht, aus welchem dann zunächst die eine, später auch die zweite $C_4H_3O\cdot CH$-Gruppe abgespalten wird, unter Rückbildung von Furfurol und o-Tolidin. Diazotiert man eine derartige Lsg. und fügt naphtions. u. essigs. Natrium hinzu, so entsteht ein Gemisch von Farbstoffen, das sich aus einem Orange (entstanden aus der Monofurfuroverb.) u. aus Benzopurpurin 4 B (entstanden aus o-Tolidin) zusammensetzt. — Analog wurden dargestellt: *Furfurobenzidin*, $C_{22}H_{16}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 231—232° (vgl. H. SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 832; C. **78**. 456; LIEBIG'S Ann. **201**. 361; C. **80**. 325). — *Furfurodianisidin*. Gelbe Blättchen aus Aceton; F. 181—182°; ll. in Bzl.; wl. in A., Ä., Aceton, Lg.; unl. in W.; die alkoh. Lsg. dieser Verb. und auch des Furfurobenzidins giebt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert. — *Furfuro-p-phenetidin*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N: CH\cdot C_4H_3O$, aus p-Phenetidin und Furfurol bei 100—105°. Grofse, weingelbe Tafeln aus A.; F. 72—73°; unl. in W., sonst ll.; beständig beim Kochen mit W. und verdd. Alkalien, doch durch verd. Salzs. leicht spaltbar; addiert Br und J zu öligen Verbb., von welchen sich das J-Prod. in A. mit schön fuchsinroter Farbe l.; die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ blutrot mit grünem Oberflächenreflex gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2012—16. 27/9. [August.] Chem. Fabrik Pfersee-Augsburg. Dr. v. RAD.) STELZNER.

Robert Ehrhardt, *Über die Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine.* Ähnlich wie sich Formaldehyd mit Phenylhydroxylamin zu p-Hydroxylaminobenzylalkohol, $C_6H_4(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot OH$, kondensieren läfst (KALLE & Co., Patentbl. **17**. 610. DRP. 87972; C. **96**. II. 1048) gelingt auch in alkal. Lsg. die

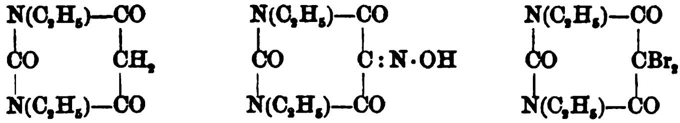
Kombination des Furfurols mit Phenyl- und o-Tolyl-Hydroxylamin zu Analogen des Benzylidenphenylazoxims. (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1556; C. **94**. II. 206). — *Furfurophenylazoxim* (I.) Seidenglänzende Nadeln aus Lg.; F. 91—92°; wl.

I. II.

in Lg., W., sonst ll.; zers. sich am Licht und beim längeren Kochen in wss. Lsg. — *Furfuro-o-tolylazoxim* (II.). Grofse, tafelförmige, weingelbe Krystalle aus Lg.; F. 58°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg., swl. in W.; zers. sich am Licht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2016—18. 27/9. [August.] Chem. Fabrik Pfersee-Augsburg. Dr. v. Rad.) STELZNER.

Kurt Sembritzki, *Über Malonyldiäthylharnstoff und 1,3-Diäthylharnsäure.* Vf. hat den Malonyldiäthylharnstoff (I.) synthetisiert und von diesem aus nach der Methode von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 559; C. **97**. I. 748) die 1,3-Diäthylharns. dargestellt. — *Malonyldiäthylharnstoff* (*Dimethylbarbitursäure*) (I.) entsteht beim zweistündigen Erwärmen von Malons., symm. Diäthylharnstoff u. $POCl_3$ in einer Ausbeute von etwa 40% der Theorie. Rhombische Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 52—53°, sll. in Ä., Bzl., Methylalkohol, Essigester, Aceton, Eg.; zl. in A.; swl. in k. W., PAe. — Erhitzt man dagegen Diäthylharnstoff mit Malons. u. $POCl_3$ 2 Stdn. im Rohr auf 100°, so entsteht *Acetyl-malonyldiäthylharnstoff*, $C_8H_{11}N_2O_3(COCH_3)$ (gelblich; F. 62,5°), infolge teilweiser Spaltung der Malons. in Essigs. + CO_2. — Erwärmt, bezw. schüttelt man Malonyldiäthylharnstoff mit einem Alkalinitrit in wss. Lsg., so scheiden sich aus der intensiv purpurroten Fl. die Alkalisalze der

I. II. III.



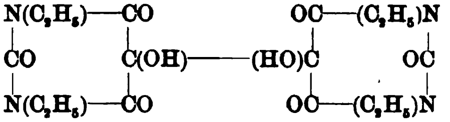
Diäthylviolursäure (*i-Nitroso-malonyldiäthylharnstoff*) als Krystallbrei ab; die freie S., $C_8H_{11}N_3O_4 + H_2O$ (II.) (farblose Blättchen oder Prismen aus W.; F. der wasserhaltigen S. ca. 90°, der wasserfreien ca. 107°), wird am besten durch Zers. des Ba-Salzes mit verd. H_2SO_4 gewonnen. — K-Salz, $C_8H_{10}N_3O_4 \cdot K + C_8H_{11}N_3O_4 + 2H_2O$, mkr. goldgelbe Nädelchen. — Na-Salz, $C_8H_{10}N_3O_4 \cdot Na + C_8H_{11}N_3O_4 + 3H_2O$, ziegelrote Nädelchen. — Saures NH_4-Salz, $C_8H_{10}N_3O_4 \cdot NH_4 + C_8H_{11}N_3O_4 + 2H_2O$, gelbe Kryställchen. — Neutrales NH_4-Salz, $C_8H_{10}N_3O_4 \cdot NH_4$, blauviolett; geht leicht in das saure Salz über. — Das Ba-Salz (Nädelchen) und das Pb-Salz sind in W. swl. —

IV. V.

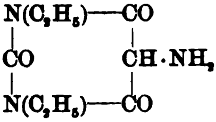
Das blauschwarze Ferrosalz kann zum Nachweis der Diäthylbarbiturs. dienen, denn die blaue Farbe seiner Lsg. tritt noch auf, wenn man je einen Tropfen $NaNO_2$ und $FeSO_4$ zur Lsg. der S. in 10000 Tln. W. hinzufügt. — *Dibrommalonyldiäthylharnstoff* (III.) entsteht beim Zusatz von Br-W. zur Suspension der Dimethylbarbiturs., bezw. der Acetyl- und Isonitrosoverb. derselben, in k. W. Monokline Prismen aus

PAe., die sich an feuchter Luft röten; F. (korr.) ca. 86—87°; swl. in W.; ll. in A., Bzl.; sll. in Ä.; unzers. l. in k. konz. Schwefels., völlig zers. durch verd. NaOH. — *Dichlormalonyldiäthylharnstoff* (IV.) stellt man am bequemsten durch Einw. von $KClO_3$ + HCl auf rohen Malonyldiäthylharnstoff dar. Glänzende Blättchen aus A. + W., F. (korr.) ca. 87,5°. — Bei der Einw. von Salpeters. (D. 1,42) auf Dimethylbarbiturs. bildet sich, neben *Diäthylalloxan* (V.), eine *Verbindung* $C_{16}H_{20}N_6O_8$ (farblose, quadratische Krystalle aus Aceton + A. + W.; F. (korr.) ca. 180° unter Zers.;

VI.

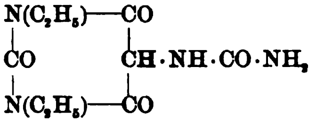


VII.

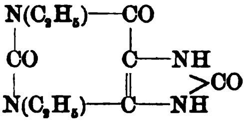


ll. in Eg., Aceton, Bzl.; swl. in W., A., Ä.; l. in Alkalien mit gelber Farbe), die entweder das Anhydrid des Mononitromalonyldiäthylharnstoffs oder ein gemischtes Anhydrid von je 1 Mol. Malonyldiäthylharnstoff und einem Dinitroprod. desselben sein dürfte. — Das bei der Reduktion des Diäthylalloxans mit H_2S in geringer Ausbeute entstehende *Tetraäthylalloxantin* (VI.) bildet glasglänzende Krystalle, die gegen 162° unter Zers. schm., in k. W. swl. sind, dagegen von 30—40 Tln. h. W. unter teilweiser Zers. gel. werden und bei vorsichtiger Oxydation mit HNO_3 das Diäthylalloxan zurückliefern. — *1,3-Diäthyluramil* (*Amido-malonyldiäthylharnstoff*) (VII.) wird als Jodhydrat (bräunliche Prismen) gewonnen, wenn man Diäthylviolurs. bei —20° mit HJ unter Zusatz von PH_4J reduziert. Ziemlich unbeständige, glänzende Schuppen, die sich beim Erhitzen rot färben und gegen 200° zers. Wl. in k. W., A.,

VIII.



IX.



Ä., Aceton, Bzl. — Erwärmen mit KCNO-Lsg. führt zur *1,3-Diäthylpseudoharnsäure* (VIII.), die, aus h. W. umkrystallisiert, sich gegen 196° zers., in ca. 18 Tln. kochendem W., bezw. 13 Tln. h. A., sowie in Ä. l. ist. Auch das K-Salz der S. (seidenglänzende, verfilzte, rötliche Nädelchen) ist in h. W. sll., in A. zll.; von Essigs. wird es nicht zerlegt. — Die Umwandlung in *1,3-Diäthylharnsäure* (IX.) wird leicht durch 4—5-stündiges Erwärmen der S. mit 15 Tln. 25°/₀iger HCl auf 100° bewerkstelligt. Die 1,3-Diäthylharns. krystallisiert in vierseitigen Nadeln; sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 105° entweicht, ist in h. W. und h. A. ll., in Ä. nur swl. und zers. sich langsam oberhalb 300°. — Ihre Alkalisalze sind in W. ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1814—24. 27/9. [26/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Walter Schacht, *Über Äthylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff.* (Arch. der Pharm. **235**. 441—69. — C. **97**. II. 194.) v. SODEN.

Carl Goldschmidt, *Notiz über den angeblichen Methylenharnstoff.* Die Veröffentlichung von THOMS (S. 144) gab dem Vf. Veranlassung, seine früheren Verss. über die Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff zu wiederholen. In schwach saurer Lsg. wurde zu Harnstoff ein Überschuſs von Formaldehydlsg. gebracht, nach 2 Stunden der weiſse Nd. filtriert und gewaschen. Nach 7stünd. Trocknen des Körpers bei 100° wurde derselbe analysiert und auf die Formel $C_5H_{10}N_4O_3$ stimmende Zahlen erhalten. THOMS hatte 7°/₀ N. zu viel gefunden. Während Vf. also aus 2 Mol.

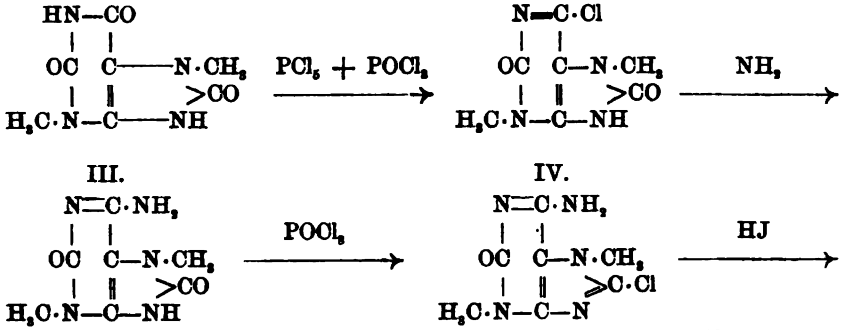
Harnstoff und 3 Mol. Formaldehyd durch Austritt von 2 Mol. H_2O obige Verb. erhielt, hat THOMS Methylenharnstoff bekommen. Übrigens hat Vf. (S. 194) bereits früher mitgeteilt, dafs aus Formaldehyd und Harnstoff verschiedene Kondensationsprodd. gewonnen werden können, je nachdem man in saurer, alkal. oder neutraler Lsg. arbeitet. Der Zusatz von etwas Salzs. ist absolut zur B. der Verb. $C_6H_{10}N_4O_3$ erforderlich. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 254.) PROSKAUER.

H. Thoms, *Bemerkung zu vorstehender Notiz.* Vf. beharrt dabei, durch Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff bei Ggw. von Salzs., wie vor ihm TOLLENS, HÖLZER und LÜDY, Methylenharnstoff erhalten zu haben. Seine Analysenresultate bestätigen die früheren Angaben von HÖLZER und LÜDY. Für die Existenz eines Methylenharnstoffs spreche die beobachtete quantitative Abspaltung von Formaldehyd aus der Verb. Die Annahme einer Identität der GOLDSCHMIDT'schen Verb. mit derjenigen, welche Vf. in Händen hatte, sei nicht möglich, weil die Thatsache dieser Formaldehydabspaltung sich mit einer solchen bei der von GOLDSCHMIDT angenommenen Formulierung: $NH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)CO \cdot N(CH_2)CO(NH_2)$ oder $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ nicht in Einklang bringen lasse. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **7**. 254—55.) PROSKAUER.

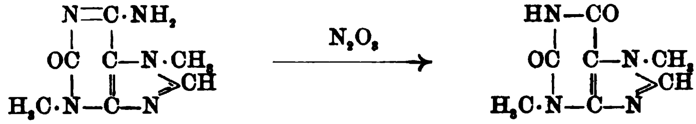
Ernst Schmidt, *Notiz über einige Schwefelharnstoffe.* Vf. berichtet über eine vergleichende Unters. der pharmakolog. Wirkungen von Thiosinamin, Pseudopropylenthioharnstoff, Trimethylenthioharnstoff und einiger Jod- u. Bromderivate dieser Verbb., welche von **A. Dölken** im Laboratorium von HANS MEYER ausgeführt worden ist. Alle drei Thioharnstoffe üben einen Einflufs auf die Respiration aus. Sie wirken erregend auf das Nervensystem, um es zuletzt in seinen Funktionen zu hemmen. (Arch. der Pharm. **235**. 435—41. 17/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. SODEN.

W. van der Slooten, *Über einige Abkömmlinge des Theobromins.* (Kurzes Ref. nach Apoth.-Ztg. s. C. **97**. I. 284.) Äthyltheobrominquecksilberchlorid, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 \cdot HgCl_2$, bildet kleine, weifse Nadeln, das Quecksilbercyanid lockere, weifse Krystallgruppen. HBr-Äthyltheobromin, wenig beständige, wasserhelle Krystalle. — Die Umsetzung von Äthyltheobromin mit KOH zu *Homocaffeïdincarbonsäure* geht am schnellsten (20 Stdn.) bei ca. 30° vor sich. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **235**. 469—80. 17/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. SODEN.

Emil Fischer, *Synthese des Theobromins.* Die Synthese des *Theobromins* (VI.), welche der Vf. vor kurzem ankündigte, ist von der Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 564 (C. **97**. II. 748) synthetisierten *3,7-Dimethylharnsäure* (I.) aus auf dem durch die folgende Formelreihe veranschaulichten Wege gelungen:

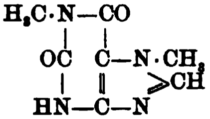


V. VI.

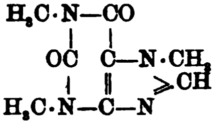


Da ferner die Aminoverbb. III. bis V. bei der Oxydation mit Cl kein Methylguanidin geben, wie es isomere, dem Paraxanthin (VII.) entsprechende Körper thun, so erscheint die Theobrominformel VI. als richtig erwiesen. — Erhitzt man das bereits Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2486 (C. **95**. II. 1070) beschriebene (rohe) *Dimethyldioxychlorpurin* (II.) 3 Stdn. mit bei 0° gesättigtem wss. NH_3 auf 100°, so erhält man nach dem Abdampfen des Rohrinhaltes zu etwa 70°/₀ der Theorie *3,7-Dimethyl-6-amino-2,8-dioxypurin* (III.) (krystallinisches, fast farbloses, swl. Pulver), das mit Mineralss. beständige Salze bildet. Hydrochlorat: Farbl., krystall. Pulver. — Aurochlorat. Feine gelbe Nadeln, bez. rote Tafeln aus h. verd. HCl. — Sulfat. Sehr schöne, durchsichtige Krystalle. — Warme. verd. HNO_3 zerstört die Base; NaOH löst sie unter B. eines Na-Salzes, das aus konzz. Lsgg. in sternförmigen Nädelchen herauskommt. — Das NH_4-Salz wird beim Kochen dissociiert. — *3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin* (IV.) wird aus III. durch 4-stündiges Erhitzen mit $POCl_3$ auf 170° gewonnen. Nadeln aus h. W., die sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm.; die lufttrockne Substanz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die bei 105° entweichen. Die Verb. ist swl. in k.W., $CHCl_3$, l. in h. W., A.; unl. in k. Alkalien, NH_3. — Hydrochlorat. Nadeln; zll. in h. W., swl. in k.W., HCl. — Nitrat. Nadeln oder derbere Krystallaggregate; zll. in h. W. —

VII.



VIII.



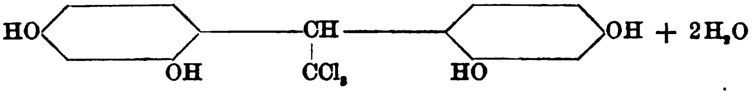
Sulfat. Feine, in w. W. sll. Kryställchen. — Aurochlorat. Rotgelbe, baumartige Aggregate aus sehr verd. HCl; swl. in k. W. — *3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin* (V.). Der Ersatz des Cl in IV durch H wird am besten durch Erhitzen mit konz. HJ + PH_4J auf dem Wasserbade erreicht. Die aus dem Jodhydrat (grofse Prismen oder Tafeln) durch konz. NaOH abgeschiedene Base krystallisiert in häufig sternförmig verwachsenen, kleinen, prismatischen Nadeln, die luftrocken 3 Mol. Krystallwasser enthalten, welche sie bei 105° abgeben. Einen bestimmten F. besitzt die Substanz nicht; sie färbt sich oberhalb 340° braun und backt zusammen, ist aber bei 380°, wenn rasch erhitzt wurde, noch nicht vollständig geschmolzen. Wl. in h. A., $CHCl_3$, l. in 2 Tln. sd. W. — Hydrochlorat. Nadeln aus verd. HCl. — Nitrat. Farblose, u. Mkr. Eisblumen ähnliche Krystallaggregate. — Sulfat. In W. sll., biegsame Nadeln. — Chloroplatinat. Rotgelbe Prismen oder Tafeln; ll. in h. W. — Aurochlorat. Feine gelbe Nadeln aus h. verd. HCl. — Jodwismut-Jodkalium-Doppelsalz: Kleine rote Krystalle; swl. in W. — *Theobromin* (VI.) entsteht aus dem 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin, wenn man dessen wss., mit verd. Schwefels versetzte Lsg. auf 80° erwärmt und unter Umschütteln mit festem Na-Nitrit versetzt in guter Ausbeute. — Die Überführung des Theobromins in *Caffeïn* (VIII.) geschieht vorteilhafter, als nach dem Verf. von Schmidt und Pressler (Liebig's Ann. **217**. 294; C. **83**. 539), durch Lösen in 1 Mol. Normal-KOH, Zugabe von 1 Mol. CH_3J u. ³/₄-stündiges Erhitzen der Mischung auf 100° unter beständigem Umschütteln. Vgl. hierzu den Apparat des Vf.'s (Ber. Dtsch chem. Ges. **30**. 1487; C. **97**. II. 164) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** 1839—45. 27/9. [12/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Wilhelm Euler, *Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens.* Auf dem Wege, auf welchem Ciamician u. Magnaghi (Gaz. chim. ital. **15**. 485; Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2080) vom Dimethylpyrrolidylammoniumjodid, $C_4H_8N(CH_3)_2J$ zum Divinyl, $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$, gelangt sind, hat Vf. das *Methylpyrrolidin*, $C_5H_{10}NH$, (Oldach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1654; C. **87**. 962) in β-Methyldivinyl, $CH_2:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$, übergeführt, einen KW-Stoff, der sich als identisch erwies mit dem *Isopren*, C_5H_8 aus Kautschuk. — Bei der Einw. von CH_3J auf β-Methylpyrrolidin entsteht *β-Methyl-N-dimethylpyrrolidylammoniumjodid*, $C_5H_{10}N(CH_3)_2\cdot J$ (Farblose Nädelchen); dieses gab, mit festem KOH destilliert, eine Base, die, wieder mit CH_3J behandelt, *Methyl-N-trimethylpyrrolidylammoniumjodid*, $C_5H_9N(CH_3)_3J$, lieferte. Letzteres, eine weiße, krystallinische, sehr zerfließliche M., spaltete sich bei der Destillation mit festem KOH, in KJ, H_2O, *Trimethylamin*, $N(CH_3)_3$ und Isopren, welches durch sein Dichlorhydrin, $C_5H_{10}O_2Cl_2$ (Mokiewsky, Chem. Ztg. **19**. 2254) identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1989—91. 27/9. [11/8.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.)

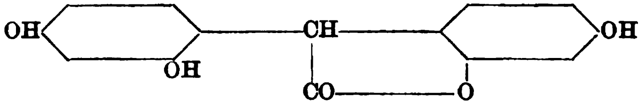
Stelzner.

J. T. Hewitt u. **Frank G. Pope**, *Die Kondensation von Chloral mit Resorcin.* Die von den Vff. (J. Chem. Soc. London **69**. 1265; C. **96**. II. 662) der Rk. gegebene Deutung ist durch weitere Unterss. bestätigt worden. Es erfolgt zuerst die Rk.:

$$CCl_3\cdot CH(OH)_2 + 2C_6H_4(OH)_2 =$$



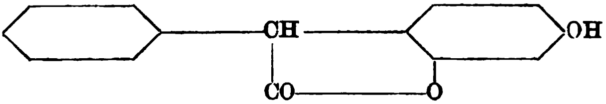
und darauf unter Verseifung der CCl_3-Gruppe und Laktonbildung die Entstehung der Verbindung:



Eine andere Deutung ist der nämlichen Rk. von Michael und Comey (Amer. Chem. J. **5**. 350. [1883/84.]) gegeben worden, welche annehmen, daß dabei eine Verb. $C_8H_6O_3$ entsteht:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2CCl_3\cdot CHO + H_2O = C_8H_6O_3 + CCl_3\cdot COOH + 3HCl.$$

Für die Formel des Laktons $C_{14}H_{10}O_5$ spricht die Analyse der Verb. und ihres Triacetylderivates, sowie des Bariumsalzes, $Ba(C_{14}H_{11}O_6)_2$. Die Färbung der Salze des Laktons findet ihre Analogie darin, daß ein Kondensationsprod. von Mandels. und Resorcin von der Formel:



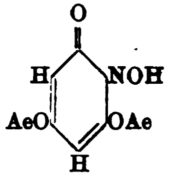
nach Bistrzycki farblos ist, aber in Alkalien orangefarbene Lsgg. giebt.

Zur Darst. des Kondensationsprod. von Resorcin und Chloralhydrat ist es am besten, das Gemisch nach kurzer Erwärmung abzukühlen, das Prod. abzufiltrieren, mit k. W. zu waschen, von neuem zu erwärmen u. den Prozeß mehrfach zu wiederholen, da sich das Prod. bei zu langer Erwärmung zers. Die Dampfdruckerniedrigung der Lsg. des Prod. in Phenol bestätigte die Formel $C_{14}H_{10}O_5$. Erwärmt man das Prod. mit etwas konz. Schwefels., so l. es sich mit blauer Farbe, die beim Verdünnen

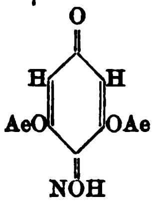
mit W. verschwindet. Das Acetylderivat stellt man am besten durch einstündiges mäſsiges Kochen von 1 Tl. Lakton mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid am Rückfluſskühler dar. Man gieſst das Prod. in viel W., rührt den entstandenen Nd. des Acetats, wobei er körnig wird, u. krystallisiert aus Eg. um. Die *Acetylverbindung*, $C_{14}H_7O_5\cdot(C_2H_3O)_3$, bildet glänzende, rechtwinkelige Tafeln, F. 160,5°, und giebt genau die der Formel entsprechenden Analysenzahlen. Das *Benzoylderivat*, $C_{14}H_7O_5(C_7H_5O)_3$, wurde durch Erhitzung des Laktons mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 120° oder durch Auflösung des Laktons in Pyridin und Schütteln der Lsg. mit Benzoylchlorid oder durch Schütteln der Lsg. des Laktons in Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt. Ein Tetrabenzoylderivat, welches bei der letzten Rk. erwartet worden war, entstand nicht. Das Tribenzoylderivat bildet gelbliche Krystalle, F. 165°, und l. sich in konz. Schwefels. mit Indigofarbe, die beim Erwärmen reiner blau wird. Versetzt man die alkoh. Lsg. des Laktons mit Natriumäthylat, so fällt ein krystallinischer Nd. der *Verbindung* $C_{14}H_7O_5Na_3$. Beim Kochen des Laktons mit W. und Zinkcarbonat findet Entw. von CO_2 statt; aus der Lsg. scheiden sich beim Eindampfen Krystalle ab, die, bei 105° getrocknet, die der Formel $(C_{14}H_{11}O_6)_2Zn$ entsprechende Zus. aufwiesen. (J. Chem. Soc. London 71. 1084—90. Septbr. East London Technical College.) BODLÄNDER.

H. Weidel u. **J. Pollak**, *Zur Kenntnis der Nitrosoprodukte des Phloroglucindiäthyläthers.* Vff. zeigen, daſs die von MOLDAUER durch Einw. von Kaliumnitrit und Essigs. auf Phloroglucindiäthyläther erhaltenen zwei isomeren *Mononitrosoverbindungen α-, resp. β-Diäthoxychinonoxime* sind und folgende Formeln besitzen:

I.
α-Verb.



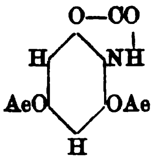
II.
β-Verb.



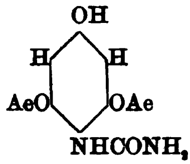
Danach sind sie zu bezeichnen: I. als *3,5-Diäthoxy-o-chinon-2-monoxim*, II. als *3,5-Diäthoxy-p-chinon-4-monoxim.* Vff. beschreiben eine verbesserte Methode zur Darst. des *Phloroglucindiäthyläthers*, Kp. 188—190° bei 20 mm Druck, die die Isolierung des darin enthaltenen *Diresorcins*, $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$, F. über 300°, u. des bisher unbekannten *Phloroglucinmonoäthyläthers*, $C_8H_{10}O_3 + 2H_2O$, F. 72—73°, gestattet. Aus den von MOLDAUER schon beschriebenen Oximen erhielten Vff. mit reduzierenden Agenzien 1. das *3,5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2\cdot OHNH_2HCl$, oberhalb 130° sich zers., davon ein *Triacetylderivat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2\cdot OCOCH_3N(COCH_3)_2$, F. 110—112°, sowie 2. das *3,5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2\cdot OHNH_2HCl + H_2O$, sich oberhalb 140° zers., wovon auch ein *Triacetylderivat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2\cdot OCOCH_3N(COCH_3)_2$, F. 81—83°, dargestellt wurde. Während das erste Amidophenol mit Harnstoff ein *3,5-Diäthoxycarbonyl-2-amidophenol* von der Zus. III. liefert, F. 192—195°, ergiebt das andere Amidophenol einen substituierten Phenylharnstoff, einen *2,6-Diäthoxy-4-oxyphenylharnstoff* (IV.), F. 70°, dann wieder erstarrend und bei 160—170° schm. Vff. stellten nach MOLDAUER durch Einw. von *Jodäthyl* I. auf das 3,5-Diäthoxy-o-chinon-2-monoxim den *3,5-Diäthoxy-o-chinon-2-monoximäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2ONOC_2H_5$, F. 92°, nach MOLDAUER, F. 106°, u. II. den *3,5-Diäthoxy-p-chinon-4-monoximäthyläther*, F. 118°, die, reduziert, die obigen beiden Amidophenole ergaben, wie durch die FF. der Tri-

acetylderivate erwiesen wurde. Für den von MOLDAUER neben dem 3,5-Diäthoxy-o-chinon-2-monoximäthyläther erhaltenen *Äthylpyriphlorondiäthyläther*, $C_6(C_2H_5)NO\cdot(OC_2H_5)_2$, beweisen sie durch Reduktion mit Natriumamalgam die Konstitution V.,

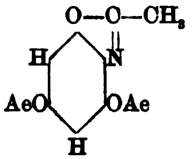
III.



IV.



V.



so dafs er als *3,5-Diäthoxyäthenyl-2-amidophenol* zu bezeichnen ist. Als Zwischenprod. isolierten Vff. noch das *Monoacetylderivat* des *3,5-Diäthoxy-2-amidophenols*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2<^{NHCOCH_3}_{OH}$, F. 122,5—123,5°. Das Pyriphloronderivat ergab bei Behandlung mit konz. HCl ein Chlorhydrat, dieses mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, bei längerer Einw. von HCl jedoch das Chlorhydrat des 3,5-Diäthoxy-2-amidophenols, mit Phosphorpentachlorid einen *Körper* $C_{12}H_{16}NClO_4$, F. 82—85°, Kp. 201 bis 202° bei 17,5 mm Druck, dessen Natur noch nicht festgestellt. (Monatshefte f. Chemie 18. 347—78. 30/8. [18/6.] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) ROTH.

David Smiles Jerdan, *Eine neue Synthese von Phloroglucin.* Bei Behandlung von 2 Mol. Acetondicarbonsäureäthylester mit fein verteiltem Natrium (3 Atome) in trockenem Bzl. entsteht eine klare, gelbe Lsg., aus der sich nach Kochen am Rückflufskühler auf dem Wasserbade eine gelbe, gummiartige M. ausscheidet. Auf Zusatz von W. l. sich die so entstandene Natriumverb., und aus der wss. Lsg. wird durch Bzl. ein Nd. gefällt, der aus Eg. umkrystallisiert kleine, glänzende Blättchen oder sternartige Aggregate bildet, die beim Rühren mit der Mutterlauge in ein weifses, undurchsichtiges, kryptokrystallines Pulver übergehen. Diese Substanz ist ein *Lakton*, $C_{12}H_{10}O_7$, hat F. 188°, ist ll. in A., h. Eg. und sd. Chlf., wl. in Ä., unl. in Lg., besitzt bitteren Geschmack, saure Rk., und l. sich in Alkalicarbonatlsgg. unter Entw. von CO_2 und B. einer farblosen Lsg., aus der das Lakton durch SS. gefällt wird. Die alkoh. Lsg. des Laktons giebt mit Ferrichlorid eine tiefe Purpurfärbung. Dafs die Substanz ein Lakton ist, geht daraus hervor, dafs sie beim Kochen mit der fünffachen Menge Methylalkohol, die 3% HCl enthält, am Rückflufskühler einen *Methyläther*, $C_{11}H_{10}O_5(OH)(COOCH_3)$, giebt; weifse Prismen, F. 128—130°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Eg., unlösl. in Lg. In analoger Weise entsteht der *Methyläther*, $C_{11}H_{10}O_5(OH)(COOC_2H_5)$, F. 90°, der in A., Ä. und Bzl., leichter löslich ist als der Methyläther. Beide Äther geben mit rauchender Salpeters. eine tief purpurrote Färbung, die schnell verblafst. Die B. der Ä. erklärt sich durch Übergang der Gruppe $\gg$C—O—CO— in die Gruppen $\gg$C—OH und —COOR.

Bei Behandlung der Lsg. des Laktons in sd. Chlf. mit einer Lsg. von Brom in Chlf. entsteht unter B. von HBr das *Dibromsubstitutionsprodukt* $C_{12}H_8O_7Br_2$, kurze farblose Nadeln, F. 208—220° unter Zers. Aus dem Methylester entsteht bei analoger Behandlung das *Dibromsubstitutionsprodukt des Methylesters*, $C_{11}H_8Br_2O_5(OH)(COOCH_3)$, weifse, mikr. Krystalle, F. 139—140°, und daneben das unter Elimination von Methylalkohol entstandene Dibromsubstitutionsprod. des Laktons, F. 208—220° unter Zers. Mit Phenylhydrazin in Eg. giebt das Lakton das *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{10}O_6:N\cdot NHC_6H_5$, schöne Nadeln, F. 243°. Die B. des Phenylhydrazons läfst

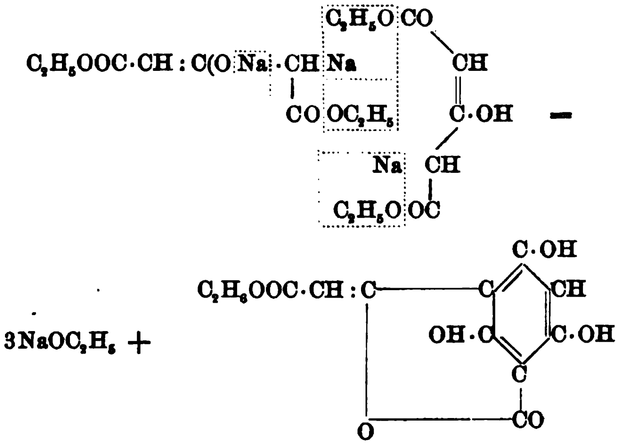
sich am besten dadurch deuten, daſs die Gruppe $>C—O—CO—$ in die Gruppe $>C—N(NH \cdot C_6H_5)—CO—$ übergegangen ist.

Das Lakton l. sich leicht in Barytwasser. Erwärmt man die Lsg., so fällt für je 1 Mol. des Laktons 1 Mol. Bariumcarbonat aus. Beim längeren Kochen des Laktons mit Barytwasser am Rückfluſskühler entstand *Äthylalkohol*. Nach dessen Entfernung durch Dest. blieb in dem Kolben ein Nd., der neben Bariumcarbonat das Bariumsalz der *Malonsäure* enthielt. Aus dem Filtrate der beiden Bariumsalze wurde der überschüssige Baryt durch Fällung mit Kohlens. entfernt und nach Ansäuern mit Essigs. wurde durch Ä. *Phloroglucin* ausgeschüttelt.

Bei der Rk. des Acetondicarbonsäureesters mit Natrium erfolgt wahrscheinlich die Reaktion:

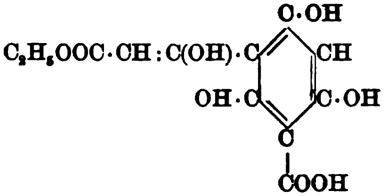
$$2C_{10}H_{14}O_5 + 3Na = C_{12}H_{10}O_7 + 3NaOC_2H_5 + 3H.$$

Es reagiert wahrscheinlich ein Mononatriumderivat mit einem Dinatriumderivat des Esters unter Eliminierung von Natriumäthylat:

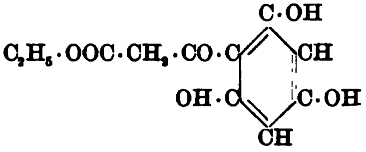


Bei der Hydrolyse des Laktons durch Barytwasser wird zuerst unter Addition von W. das Lakton in die Säure I. verwandelt

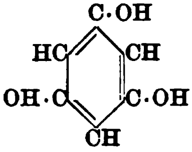
I.



II.



III.



Diese spaltet 1 Mol. CO_2 ab und geht in die Ketonform, Säure II., über, welche mit 2 Mol. W. Alkohol, Malons., $HOOC\cdot CH_2\cdot COOH$, und Phloroglucin, Formel III. giebt. (J. Chem. Soc. London **71**. 1106—14. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.)

BODLÄNDER.

Julius Berend Cohen und **Harry Thornton Calvert**, *Die Einwirkung von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd auf Alkohole. Teil I.* Als die Vff. versuchten, durch die Einw. von Stickstofftrioxyd auf *Benzylalkohol* in Chlf. Benzylnitrit, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot ONO$, darzustellen, beobachteten sie, daſs die Mischung sofort braun wurde, W. ausschied und allmählich infolge der B. von Stickstofftrioxyd grüne Farbe annahm. Gleichzeitig mit der B. des Stickstofftrioxyds traten allmählich steigende Mengen Benzaldehyd in der Fl. auf. Die Formel:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH + N_2O_3 = C_6H_5\cdot COH + 2NO + H_2O$$

erscheint den Vff. unhaltbar, weil sie die allmähliche B. des Benzaldehyds und das Auftreten des Stickstofftrioxyds nicht erklärt, während doch die Wasserbildung momentan erfolgte. Eine Deutung der Rk. fand sich, als Benzylalkohol in Chlf. gel. und in der Kälte mit reinem fl. Stickstofftetroxyd vermischt wurde. Auch hierbei nahm das Gemisch zuerst hellbraune Farbe an und sonderte Wassertröpfchen aus. Allmählich ging die Farbe in Grün über, und es bildeten sich steigende Mengen Benzaldehyd. Wenn man das Gemisch der Chloroformlsg. von Tetroxyd u. Benzylalkohol sofort mit k. W. vermischt u. die wss. Lsg. neutralisiert, so wird die Chloroformschicht hellgelb. Entwässert man sie u. destilliert das Chlf., so bleibt eine sehr zersetzliche, bernsteingelbe Fl., die etwas weniger Stickstoff enthält, als der Formel $C_7H_7NO_3$ entspricht, und beim Stehen unter Entw. von nitrosen Dämpfen in Benzaldehyd übergeht. Noch schneller findet der Übergang in Benzaldehyd auf Zusatz von Salzs. statt. Durch ein Aluminiumquecksilberpaar wird die Verb. in alkoh. Salzs. enthaltender Lsg. in Benzylalkohol, Benzylamin und Ammoniak verwandelt. Die Vff. nehmen an, daſs die Verb. $C_7H_7NO_3$ die Formel $C_6H_5\cdot C{\left\langle\begin{matrix}H\\NO_2\\OH\end{matrix}\right.}$ besitzt, u. bezeichnen sie als *Phenylnitrocarbinol.* Sie glauben, daſs bei der Einw. des Tetroxyds zunächst eine als Benzylidennitrosat bezeichnete Verb. entsteht:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH + N_2O_4 = C_6H_5\cdot CH : N_2O_4 + H_2O.$$

Diese geht allmählich unter Entw. von Trioxyd in Benzaldehyd über:

$$C_6H_5\cdot CHN_2O_4 = N_2O_3 + C_6H_5\cdot COH.$$

Andererseits findet beim Eingieſsen des Nitrosats in W. Hydrolyse unter B. von Phenylnitrocarbinol statt:

$$C_6H_5\cdot CHN_2O_4 + H_2O = C_7H_7NO_3 + HNO_2.$$

Die Substanz $C_7H_7NO_3$ ist vielleicht mit der Verb. identisch, die LIPPMANN u. HAWLICZEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1463. [1876]) als Nebenprod. der Einw. eines Gemisches von konz. Salpeters. und konz. Schwefels. auf Benzaldehyd erhielten und als Nitrobenzoyl bezeichneten. Indessen gelang es nicht, diese Verb. auf dem von LIPPMANN u. HAWLICZEK angegebenen Wege zu gewinnen. Stickstofftrioxyd giebt mit Benzaldehyd kein Nitrosat.

Bei der Einw. von Stickstofftrioxyd auf Benzylalkohol entsteht vielleicht zuerst eine Verb. $C_6H_5\cdot CHN_2O_3$:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH + N_2O_3 = C_6H_5\cdot CHN_2O_3 + H_2O.$$

Dieses Nitrosit zers. sich weiter nach der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CHN_2O_3 = C_6H_5\cdot CHO + NO.$$

Das Stickoxyd giebt mit gelöstem Sauerstoff oder mit zufällig beigemengtem Tetroxyd Stickstofftrioxyd. (J. Chem. Soc. London **71**. 1050—57. September. The Yorkshire College.) Bodländer.

Julius Berend Cohen und **William Hudson Harrison**, *Die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf o- und p-Nitrobenzylalkohol.* Die im vorstehenden Referat beschriebene Rk. zwischen Stickstofftetroxyd und Benzylalkohol kann in analoger Weise auch zur Darst. von o- und p-Nitrobenzaldehyd dienen. Die Alkohole wurden mit Stickstofftetroxyd in Chlf. vermischt und einige Tage stehen gelassen. Die Ausbeute an Aldehyden war nahezu die theoretische. Bei Ggw. von Luft kann man auch eine weit kleinere Menge Tetroxyd als die äquivalente anwenden, da das Tetroxyd durch den Luftsauerstoff regeneriert wird. (J. Chem. Soc. London **71**. 1057—59. September. The Yorkshire College.) Bodländer.

Guido Goldschmiedt und **Gustav Knöpfer**, *Kondensationen mit Phenylaceton.* Vff. kondensierten *Benzaldehyd* mit *Phenylaceton* a. mit verdünntem Alkali. Dabei erhielten sie *drei Körper* von den FF. 71°, 153°, 175°, letzterer in minimalen Mengen. Der vom F. 71° entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2COCH_3 + C_6H_5COH = C_{16}H_{14}O + H_2O$$

und ist entweder *Cinnamenylbenzylketon*, $C_6H_5CH_2COCH{=}CHC_6H_5$, oder *Stilbylmethylketon*, $C_6H_5CH{=}C{<}^{C_6H_5}_{COCH_3}$, was Vff. noch nicht entscheiden konnten. Der Körper ist ll. in A., Ä., Bzl.; mit NH_3 oder Laugen erhitzt, zers. er sich, bildet mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{16}H_{15}NO$, F. 102—103°. Der zweite Körper, F. 153°, entsteht entweder nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2COCH_3 + 2C_6H_5COH = C_{22}H_{20}O_2 + H_2O$$

und wäre dann ein *Triphenyltetrahydro-γ-pyron*, oder aber nach der Gleichung:

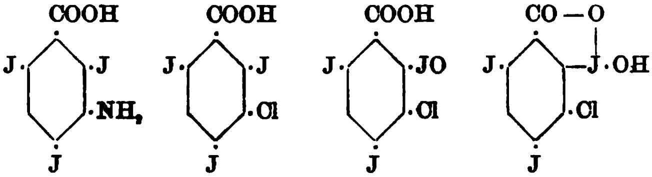
$$2C_6H_5CH_2COCH_3 + C_6H_5COH = C_{23}H_{24}O_2 + H_2O,$$

analog dem von Japp u. Klingemann aus Desoxybenzoin erhaltenen *Benzamaron.* — 2. Mit trockenem HCl-Gas. Der entstandene *Körper* $C_{16}H_{15}ClO$, F. 140°, erwies sich als Additionsprod. von $C_{16}H_{14}O$, zeigte aber F. 53°, ist also isomer mit $C_{16}H_{14}O$, F. 71°. — c. Mit konz. H_2SO_4 einen *Kohlenwasserstoff*, $C_{27}H_{24}$, F. 120°, der näher untersucht werden soll. (Monatshefte f. Chemie **18**. 437—46. 30/8. [8/7.] Lab. Univ. Prag.) Roth.

H. Kretzer, *Zur Kenntnis der Jodosobenzoësäuren.* Eine *Trijod-m-amidobenzoësäure* der Konstitution I. (Farblose derbe Blättchen aus verd. A., bez. seidenglänzende Nadeln aus starkem A., die sich an der Luft bläulich färben; F. 196° unter Zers.; swl. in k. W.) wird erhalten, wenn man 10 g m-Amidobenzoësäure unter Zusatz von 200 ccm konz. HCl in 2 l Wasser unter Erwärmen löst, diese Lsg. auf 30° abkühlt und dann in dieselbe so viel einer auf 1 l verdünnten, mit 4 g Jodsäure versetzten Auflösung von 16 g Jod in so viel KOH, dafs die braune Farbe des Halogens verschwunden ist, unter Umrühren zutropfen läfst, bis die rotbraune Flüssigkeit bleibend getrübt wird. Nach 12-stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und das Filtrat von neuem mit der obigen Jodlösung versetzt. Nachdem durch Wiederholung des Verf.'s 3—4 Krystallausscheidungen erzielt worden sind, ist die Ausbeute eine fast quantitative geworden. Die Elimination der NH_2-Gruppe gelang nicht,. wohl aber der Ersatz derselben durch Cl auf folgendem Wege: 10 g Trijodamidobenzoësäure wurden in 50 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert und mit 2 g $NaNO_2$ vorsichtig diazotiert; nach einer halben Stunde fügt man zu der eisgekühlten Fl. 20 g $SnCl_2$ in 12 ccm konz. HCl; das aus-

fallende Hydrazin saugt man ab und zers. es durch eine sd. Lsg. von 30 g $FeCl_3$ in 60 ccm W. Die *Trijodchlorbenzoës.* (II.) krystallisiert aus verd. A. in weifsen, verfilzten Nadeln, bez. glänzenden Blättchen, die in k. W. wl. sind und bei 226° unter Zers. schm. Nach der Methode von E. Fischer läfst sich die S. nicht verestern; bei der Oxydation mit rauch. Salpeters. oder $KMnO_4$ entsteht eine *Dijodjodosochlorbenzoësäure* (III. oder IV.), die in W. fast unl., in Ä wl., in A. dagegen zl. ist und bei

I. II. III. IV.



206° unter Zers. schm. — Von den Jodidchloriden der S. wurde das *Trijodchlorbenzoësäuredichlorid,* $C_7H_2J_3ClO_2 \cdot Cl_2$, ein gelbes, nach Chlor riechendes Pulver vom F. 204° (unter Zers.), erhalten, als Cl eine halbe Stunde durch die Suspension der Säure in $CHCl_3$ geleitet wurde; das *Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid,* $C_7H_2J_3ClO_2 \cdot Cl_4$, welches dunkler gefärbt und weit weniger beständig ist, als das Dichlorid, wurde nach derselben Methode erst nach 10-stündiger Einw. des Halogens erzielt. Ein Hexachlorid konnte überhaupt nicht dargestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1943—48. 27/9. [24/7.] Univ.-Labor. Heidelberg.) Stelzner.

Karl Kjellin, *Zur Kenntnis der β-substituierten Hydroxylamine.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 517; C. **97.** I. 751 und die folgenden Referate). *Isopropyl-m-nitroisobenzaldoxim,* $(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH - N \cdot CH(CH_3)_2$ (CH und N durch O verbrückt), entsteht in geringer Ausbeute bei der Einw. von Isopropylbromid oder -jodid auf m-Nitrobenz-syn-aldoxim. Es krystallisiert aus Bzl. in gelben Prismen vom F. 138°, ist wl. in Ä., ll. in A. u. h. Bzl. u. giebt mit HCl-Gas einen weifsen Nd., wodurch es sich als N-Äther charakterisiert. Beim Kochen mit konz. HCl spaltet es sich leicht in m-Nitrobenzaldehyd und *β-Isopropylhydroxylamin,* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot OH$. Letzteres sublimiert unter 25 mm Druck bei 40° in langen, glänzenden Nadeln, die bei 87° schm. und in W., A. sll., in Bzl., Ä. wl. sind, Fehling'sche Lsg. kräftig reduzieren u. sich leicht verflüchtigen. — *Isopropyloxyharnstoff,* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Breite Nadeln aus W. oder A.; F. 104—106° unter Zers.; unlöslich in Ä.; mit $FeCl_3$ entsteht eine schöne, rotstichig-blaue Färbung. — Analog dargestellt: *n-Propyl-m-nitroisobenzaldoxim,* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH—N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (CH und N durch O verbrückt). Kleine gelbe Nadeln; F. 65°; sll. in A., Ä.; zll. in Bzl.; swl. in Lg. — *n-Propyl-β-hydroxylamin,* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, Nadeln aus Ä.; F. ca. 46°; wl. in Lg., sonst ll. — *n-Propylallyloxythioharnstoff,* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$, aus dem vorigen und Allylsenföl. Nadeln; F. 52—54°; $FeCl_3$ giebt eine grünblaue Färbung.

Die Spaltung der β-Alkylhydroxylamine durch Erhitzen mit Salzs. auf 210—220° verläuft, wenn auch wegen teilweiser Verkohlung der Substanzen nicht quantitativ, nach der vom Vf. bereits Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 2380 (C. **93.** II. 1002) gegebenen Gleichung:

$$R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH = R \cdot COH + NH_3.$$

Diese, anfangs nur für die Äthylverb. aufgestellte Formel fand sich jetzt bei einer gröfseren Zahl von β-Alkylhydroxylaminen bestätigt. In keinem Falle liefs

sich ein Amin nachweisen. — Das β-Isopropylhydroxylamin ergab bei der Spaltung mit HCl Ammoniak und, durch Kondensation des nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot OH = (CH_3)_2 \cdot CO + NH_3$$

entstandenen Acetons erzeugt, *Mesityloxyd;* bei der trockenen Dest. des Chlorhydrates Aceton selbst. — Bei der gleichen Behandlung des *α-Diäthylhydroxylamins*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$, erhielt jedoch LOSSEN (LIEBIG's Ann. **252**. 238; C. **89**. II. 253) Äthylamin, dessen Entstehung er wie folgt erklärt:

$$C_2H_5NH \cdot OC_2H_5 = C_2H_5 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CHO$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1891—95. 27/9. [27/7.] Würzburg.) STELZNER.

Karl Kjellin und **K. G. Kuylenstjerna**, *Über eine neue Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle.* Die *Bisnitrosylbenzyle*, die zuerst von BEHREND und KOENIG (LIEBIG's Ann. **263**. 212. 221. 347; C. **91**. II. 118. 460), sowie von BEHREND und NISSEN (LIEBIG's Ann. **269**. 398; C. **92**. II. 44) erhalten wurden, und bezüglich deren Konstitution sich KJELLIN der Auffassung von BEHREND anschliefst (vgl. das folgende Referat), gewinnt man am leichtesten, neben Oximen, durch Einw. von Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur auf die wss. Lsg. der Chlorhydrate der β-Benzylhydroxylamine:

$$2R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH + 2Br_2 = R \cdot CH_2 \cdot N{<}^{O}_{O}{>}N \cdot CH_2 \cdot R + R \cdot CH : N \cdot OH + 4HBr.$$

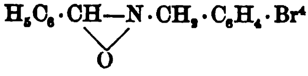
Cl wirkt allgemein wie Br; als dieses Gas in eine gutgekühlte wss. Lsg. des *β-Benzylhydroxylamins*, bezw. seines Chlorhydrates, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2(OH) \cdot HCl$, eingeleitet wurde, liefs sich sogar das Zwischenprod. dieser Rk., *β-Benzylchlorhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot OH$, fassen, allerdings nur in Gestalt sehr zersetzlicher Säulen (F. ca. 110° unter Zers.), die ein Gemisch dieser Verb. mit *Bisnitrosylbenzyl* (I.) darstellen. Letzteres gewinnt man leicht rein u. in guter Ausbeute bei Anwendung von Bromwasser. — *Bisnitrosyl-p-nitrobenzyl* (II.) (BEHREND und KOENIG, LIEBIG's

I. $H_5C_6 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{O}_{O}{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

II. $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{O}_{O}{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^4$

Ann. **263**. 216; C. l. c.) entsteht leicht, neben p-Nitrobenzaldoxim, beim Fällen von p-Nitrobenzylhydroxylaminchlorhydrat mit Bromwasser in einer Ausbeute über 60% Theorie. — *p-Brombenzylisobenzaldoxim* (III.) (grofse, schiefwinklige Tafeln; F. 128°), bildet sich, neben viel O-Äther, der durch A. entfernt wird, bei Einw. von p-Brombenzylbromid, $BrC_6H_4 \cdot CH_2Br$, auf Syn-Benzaldoxim; beim längeren Kochen mit der 15-fachen Menge konz. HCl wird es in Benzaldehyd und *p-Brombenzylhydroxylamin*, $BrC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, gespalten. Letzteres krystallisiert aus Bzl. in kleinen Nadeln,

III.



IV. $Br^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{O}_{O}{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br^4$

die bei etwa 85° schm., ll. in Methylalkohol und h. Bzl., unlösl. in W. sind. Das Chlorhydrat $C_7H_8NBrO \cdot HCl$, glänzende Blättchen aus Salzs., die unscharf bei 188° unter Zers. schm., wird von Bromwasser zu einem Gemisch von *Bisnitrosyl-p-brombenzyl* (IV.) (flächenreiche, kurze Prismen aus $CHCl_3$; F. ca. 137—138° unter Zers.; l. in 13 Tln. sd. $CHCl_3$; swl. in A., Ä., Bzl.) und p-Brombenzaldoxim oxydiert. Die Spaltung des Bisnitrosyls in ein Gemisch von Syn- und Anti-p-brombenzaldoxim

wird am vorteilhaftesten durch gelindes Erwärmen mit methylalkoh. Na-Lsg. bewirkt. Durch CO_2 fällt aus dieser Lsg. das *p-Brom-benz-syn-aldoxim* (V.) aus, das

V.	VI.
$BrC_6H_4 \cdot CH$	$BrC_6H_4 \cdot CH$
$\ddot{N} \cdot OH$	$HO \cdot \ddot{N}$

man jedoch leichter nach bekannten Methoden aus dem auf Zusatz von Mineralss. ausfallenden Antioxim erhalten kann. Glänzende Nadeln aus Essigester; F. 157°;

VII.

$$(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N<{}^{O}_{O}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^2$$

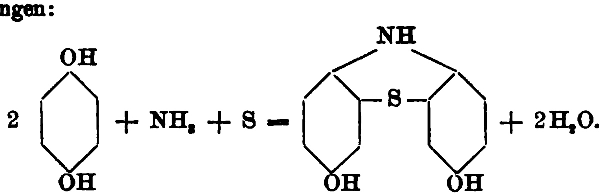
ll. in A., A., Bzl. — *p-Brombenz-anti-aldoxim* (VI.). Nadeln aus Lg.; F. 108°; wl. in Lg., sonst ll. — *Bisnitrosyl-o-nitrobenzyl* (VII.), aus dem von den Vff. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 517 (C. **97**. I. 751) beschriebenen o-Nitrobenzylhydroxylamin erhalten. Gelbliche Blättchen aus $CHCl_3$; F. 141° unter Zers.; swl.; als das mit methylalkoh. $NaOCH_3$ erzielte Spaltungsprod. mit CH_3J versetzt wurde, entstand ein Gemisch der

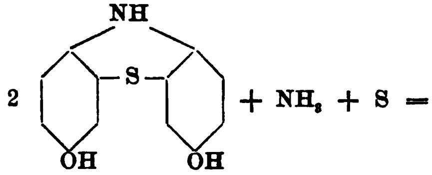
VIII.	IX.
$(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH—N \cdot CH_3$	$(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH$
O (Ring zwischen CH und N)	$H_3C \cdot O \cdot \ddot{N}$

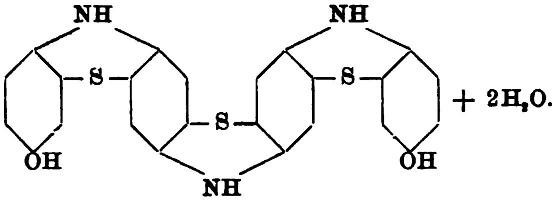
beiden von H. Goldschmidt und Rietschoten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2100; C. **93**. II. 754) bereits beschriebenen o-Nitrobenzaldoximmethyläther VIII. und IX., in welchem der Isoximäther vorherrschend war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1896 bis 1900. 29/7. [Mitte Juli.] Würzburg und Stockholm.) Stelzner.

Karl Kjellin, *Über die Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und die Konstitution der Bisnitrosylbenzyle.* Vf. zeigt an mehreren Beispielen, daſs die von ihm und Kuylenstjerna (vergl. das voranstehende Ref.) zur Darst. der Bisnitrosyle benutzte Spaltung der β-Benzylhydroxylamine in Bisnitrosyle u. Aldoxime durch Br-W. eine quantitative Rk. ist, u. führt aus, daſs die Behrend'sche Formel (vgl. vorstehendes Ref., l. c.) $R \cdot CH_2 \cdot N<{}^{O}_{O}>N \cdot CH_2 \cdot R$ mit den Eigenschaften der Bisnitrosyle am besten im Einklang steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1969—71. 27/9. [10/8.] Würzburg.) Stelzner.

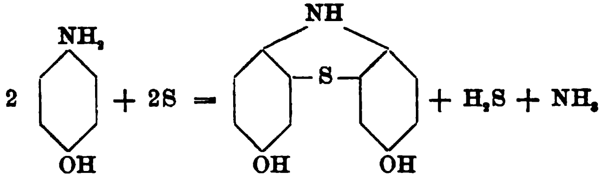
R. Vidal, *Neue substantive schwefelhaltige Farbstoffe* (vergl. **97**. I. 840). Nach einem 1893 vom Vf. angemeldeten Patente entstehen schwarze Baumwollfarbstoffe durch Einw. von Schwefel auf Hydrochinon bei Ggw. von Ammoniak nach folgenden Gleichungen:



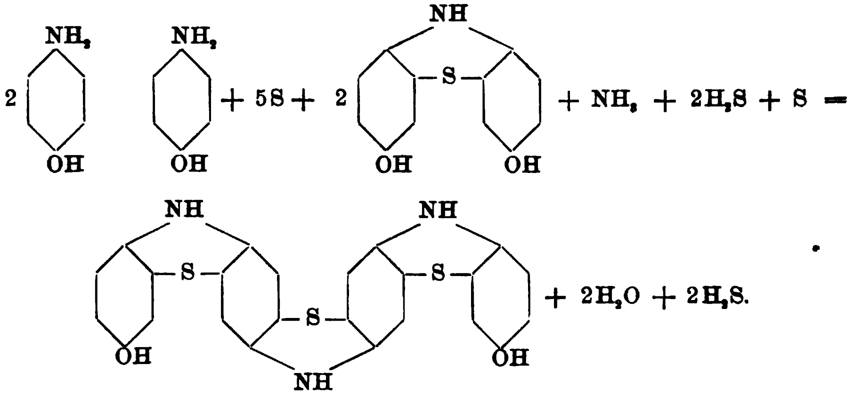




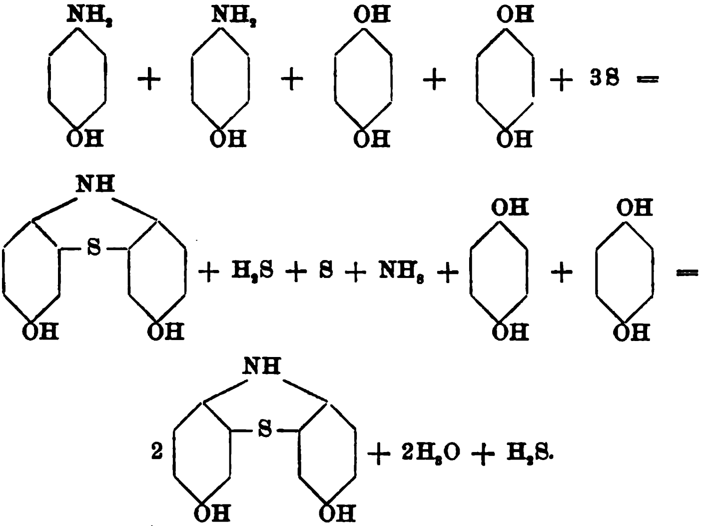
Das in der ersten Phase entstehende *p-Dioxythiazin* oder *Thionol* BERNTHSEN's liefert in der zweiten Phase das *p-Dioxytetraphentrithiazin*. Ein späteres Patent (Patentbl. **17**. 186; C. **96**. I. 1288) beschreibt die Darst. ähnlicher Farbstoffe durch Einw. von Schwefel auf p-Amidophenol nach folgender Gleichung:



Die zweite Phase der Rk. ist die gleiche, wie die zweite Phase der Einw. von Schwefel und Ammoniak auf Hydrochinon. Diese Rk. ist allgemein auf alle zwei oder drei substituierte Benzol- und Naphtalinderivate anwendbar, die zwei Amidogruppen oder eine Amidogruppe und eine Hydroxylgruppe in der Parastellung besitzen. Diese Farbstoffe sind licht- u. waschecht und können mit Vorteil an Stelle des Anilinschwarzes u. Campecheschwarzes verwendet werden. Für die Richtigkeit der aufgestellten Konstitution des Thionolschwarzes werden folgende Gründe angeführt: 1. Wird p-Amidophenol allein bei Ggw. von Schwefel erhitzt, so entsteht nur sehr wenig Thionol und hauptsächlich das p-Dioxytetraphentrithiazon. Wenn die Hälfte des p-Amidophenols durch die äquivalente Menge Hydrochinon ersetzt wird, wird quantitative Ausbeute von Thionol erhalten. Im ersteren Falle bewirkt das bei der B. von Thionol aus 2 Mol. p-Amidophenol entstehende Ammoniak die weitere Kondensation von 2 Mol. Thionol unter Aufnahme von Schwefel zu dem p-Dioxytetraphentrithiazon nach folgender Gleichung:

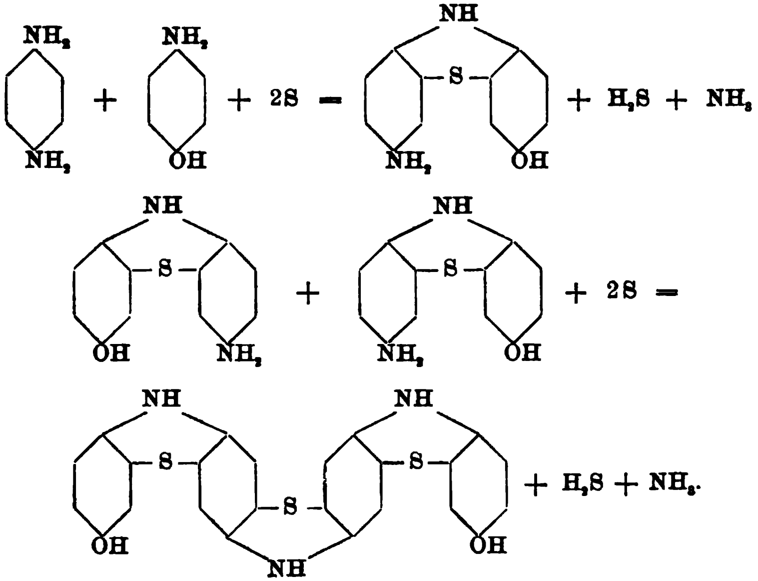


Im zweiten Falle wird das bei der Rk. gebildete Ammoniak zur B. von weiterem Thionol aus 2 Mol. Hydrochinon verbraucht.



Der Eintritt der Imidogruppe und des Schwefels findet stets gleichzeitig statt, da Schwefel oder Ammoniak allein niemals eine Kondensation des Thionols bewirkt.

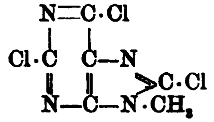
2. Werden p-Phenylendiamin und p-Amidophenol in äquimolekularen Mengen mit Schwefel erhitzt, so reagieren nicht die Moleküle Phenylendiamin mit Phenylendiamin und Amidophenol mit Amidophenol, sondern Phenylendiamin mit Amidophenol unter B. von Thionolin. Dieses für sich mit Schwefel erhitzt, kondensiert sich unter B. von Thionolschwarz.



3. Die B. des Schwarzes durch Hydrochinon allein bei Ggw. von Schwefel und Ammoniak, die aber nicht erfolgt, wenn nur Schwefel oder nur Ammoniak zugegen ist. (Mon. scient. [4.] 11. II. 655—57. Septembes.) Siegfried.

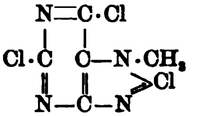
Emil Fischer, *Über die beiden Methyltrichlorpurine.* Die eingehende Unters. der beiden bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 331; **28**. 2488; C. **95**. II. 1071) beschriebenen Methyltrichlorpurine (I. u. II.) ergab, dafs bei der Einw. von konz. HCl oder Alkalien zunächst das in Stellung 8 befindliche Cl durch OH ersetzt wird; bei Anwendung von alkohol. KOH wird bei niederer Temperatur dasselbe Cl-Atom durch OC_2H_5 verdrängt, während bei höherer Temperatur Diäthoxyverbb. erhalten werden, indem wahrscheinlich bei beiden Trichlorpurinen die zweite OC_2H_5-Gruppe das Cl in 6 ersetzt. Gegen wässeriges Alkali verhalten sich die 7- u. die 9-Verb. bezüglich der Leichtigkeit des Austausches von Cl gegen OH verschieden. Die erstere reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt, die letztere erst in der Wärme und nicht ganz einheitlich. Das gleiche zeigt sich bei der Einw. von NH_3. — *7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (III.) bildet sich aus II. beim dreistündigen

I.



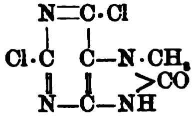
α-9-Methyltrichlorpurin.

II.



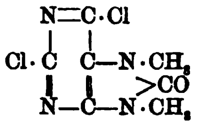
β-7-Methyltrichlorpurin.

III.

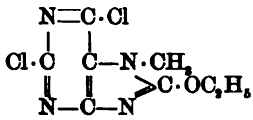


Schütteln mit Normal-KOH. F. der aus A. umkrystallisierten Substanz 268°; beim Schütteln mit KOH + CH_3J bei 100° wurde *7,9-Dimethyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (IV.) vom F. 184° erhalten. — Bei 100° wirkt verd. KOH schneller, aber nicht so einheitlich auf 7-Methyltrichlorpurin ein, wie in der Kälte. — *7-Methyl-8-äthoxy-2,6-dichlorpurin* (V.) bildet sich, wenn alkoh. KOH bei ca. 3° auf II. einwirkt. Nädelchen aus A.; F. 185—186° (korr.); zers. bei höherer Temperatur; in kleinen Mengen unzers. destillierbar; wl. in h. W.; l. in ca. 33 ccm h. A., 10 ccm h. Bzl., 5 ccm sd. $CHCl_3$; <5 ccm h. Eg.; unl. in k. Alkalien; beim Erwärmen mit konz. HCl tritt Verseifung zu III. ein. — *7-Methyl-6,8-diäthoxy-2-chlorpurin* (VI.) bildet sich aus II. oder V.

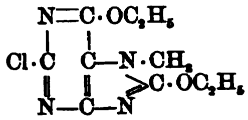
IV.



V.



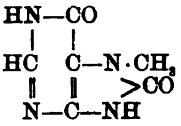
VI.



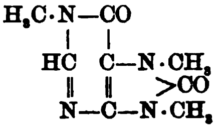
durch alkoh. KOH bei 35—40°. Ziemlich dicke Prismen aus A.; F. 194—195° (korr.); etwas weniger l., als die vorangehende Verb. — Beim Erwärmen mit konz. HCl auf dem Wasserbade wird zunächst eine (welche, ist nicht bekannt) OC_2H_5-Gruppe abgespalten; das so erhaltene *7-Methyloxyäthoxychlorpurin*, $C_8H_9N_4O_2Cl$, krystallisiert in feinen Nadeln vom korr. F. 270—271° und ist swl. in h. W., zl. in h. A., Aceton; die krystallinischen Alkalisalze sind in W. sll. — *7-Methyl-6,8-dioxypurin* (VII.) entsteht aus VI. durch Einw. von HJ (D. 1,96) + PH_4J bei gewöhnlicher Temperatur. Kleine, schräg abgeschnittene Säulen oder Platten aus W.; zers. gegen 400°; in kleinerer Menge sublimierbar; l. in 80 Tln. sd. W., 50 Tln. sd. Eg. oder ca. 1500 Tln. h. A. — Das Hydrochlorat krystallisiert aus HCl in kleinen Nadeln. — Salpeters. verbrennt die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur; Chlor bewirkt keine Umwandlung in Alloxan, weshalb auch die Murexidrk. ausbleibt. — Von den Salzen ist das Ag-Salz ein amorpher, beim Kochen beständiger Nd.; das Ba-Salz krystallisiert aus h. W. in glänzenden Nadeln. — Beim Erhitzen des 7-Methyl-6,8-dioxypurins mit Alkali und CH_3J auf 100° entsteht *1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxypurin* (VIII.), ein Isomeres des Caffeïns, das auch auf dem gleichen Wege aus dem bereits bekannten

7,9(α)-Dimethyl-6,8-dioxypurin (IX.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 335) gewonnen werden kann. Feine Nadeln aus W. oder A.; F. 235—236° (korr.); zll. in h. $CHCl_3$, h. W., viel schwerer in h. A. — Aurochlorat. Gelbe Nadeln, bez. schmale, schief abgeschnittene Blättchen aus verd. HCl; sll. in h. W.; enthält anscheinend 2 Mol.

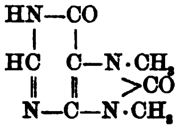
VII.



VIII.

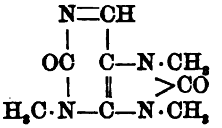


IX.

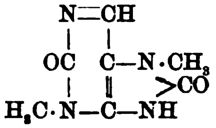


Krystallwasser. — Ein zweites Isomeres des Caffeïns, das *3,7,9-Trimethyl-6,8-dioxypurin* (X.) wird analog aus dem *3,7(β)-Dimethyl-2,8-dioxypurin* (XI.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2487; C. **95**. II. 1070) erhalten. Oft zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln aus A.; F. 254° (korr.); wl. in k. A.; ll. in $CHCl_3$, h. A., W. — Aurochlorat, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 233—235°. — Die Verbb. VIII. und X. geben, im Unterschied zum Caffeïn, die Murexidprobe nicht.

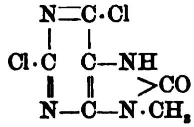
X.



XI.

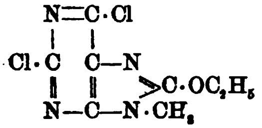


XII.

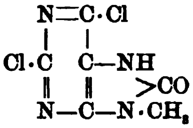


Das *9(α)-Methyltrichlorpurin* (I.) wird bei anhaltendem Schütteln mit wss. KOH bei gewöhnlicher Temperatur nicht wahrnehmbar verändert; erhitzt man es mit der zehnfachen Menge Normal-KOH zum Sd., so l. es sich, u. nach dem Ansäuern mit HCl fällt ein Gemisch aus, das neben einer bei 297—300,5° (korr.) schm. Verb. im wesentlichen *9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (XII.) enthielt, welch' letzteres durch Überführung in *7,9-Dimethyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (IV.) vom F. 184° identifiziert wurde. Läfst man dagegen alkoh. KOH auf das 9-Methyltrichlorpurin einwirken, so wird die Rk. eine viel glattere; bei 5° erhält man *9-Methyl-8-äthoxy-2,6-dichlorpurin* (XIII.) (zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus Bzl. + PAe.; F. 154° (korr.); l. in ca. $2^1/_2$ Tln. warmem Bzl., 20 Tln. h. A. oder 1850 Tln. sd. W.; beim Erwärmen mit konz. HCl entweicht sofort C_2H_5Cl und bildet sich *9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* (XIV.) vom korr. F. 284°), beim Kochen das schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 332) vom Vf. erwähnte *9-Methyldiäthoxychlorpurin*, $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$ (Nadeln aus A., F. (korr.) 149—150°; l. in 2 Tln. sd. Bzl., 5—6 Tln. h. A. oder Essigester, 4000 Tln. sd. W.), aus welchem beim Erwärmen mit konz. HCl eine neue Verb. sich bildet, die sich aus A. in fächerförmig gruppierten Nadeln vom F. 264° abscheidet.

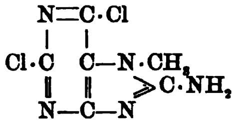
XIII.



XIV.



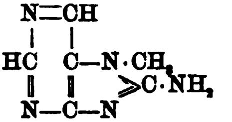
XV.



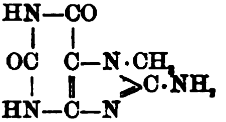
Aminoderivate des 7-Methylpurins (bearbeitet mit Fr. Jacobi). *7-Methyl-8-amino-2,6-dichlorpurin* (XV.) entsteht beim Sättigen der h. alkoh. Lsg. des 7-Methyltrichlorpurins mit NH_3. Krystallinisches Pulver; zers. sich, ohne zu schm.; wl.; die Salze werden durch W. gespalten. — Chlorhydrat, wl. Nadeln aus verd. HCl. —

Sulfat, kugelig verwachsene Nadeln aus verd. Schwefels. — Nitrat, Nadeln aus Salpeters.; giebt beim Eindampfen mit konz. HNO_3 keine Murexidrk. — *7-Methyl-8-aminopurin* (XVI.) wird aus XV. durch Erwärmen mit konz. HJ + PH_4J erhalten. Derbe, stark glänzende Prismen aus W.; zers. sich erst bei hoher Temperatur unter Schwärzung und partieller Schmelzung; l. in 104 Tln. sd. W., unl. in Alkalien; die Salze sind gegen W. beständig. Giebt nicht die Murexidrk. — Chlorhydrat, Nadeln aus W.; zll. in k. W. — Nitrat, eigentümlich verwachsene, knollenartige Krystalle; in k. W. viel schwerer l., als das Hydrochlorat. — Au-Salz, gelbe Spieße oder meist zu zweien verwachsene, wetzsteinartige Krystalle; zll. in h. verd. HCl. — Pt-Salz, gelbrote Nadeln; leichter l. als das Aurochlorat. — *7-Methyl-8-amino-2,6-dioxypurin* (XVII.), wird aus XV. beim einstündigen Erhitzen mit konz. HCl auf 130° gewonnen.

XVI.



XVII.

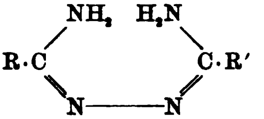


Krystallinisches Pulver; verkohlt bei hoher Temperatur, ohne zu schm.; swl. in h. W., l. in verd. Mineralss. und Alkalien; giebt die Murexidrk. — Das Chlorhydrat (sternförmig vereinigte Nadeln) u. Sulfat (Nadeln; ll. in verd. w. Schwefels.) werden durch W. zers. — Na-Salz, $C_6H_6N_5O_2Na + 2H_2O$, große, wasserhelle, kompakte Krystalle, die bei 115° krystallwasserfrei werden u. in k. W. wl. sind. — Das NH_4-Salz wird beim Kochen zers.; das Ag-Salz ist ein weißer, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1846—59. 27/9. [14/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

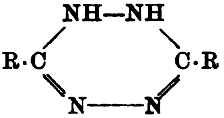
A. Piutti, *Über ein o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid (Bromopyrantin).* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 182—91. — C. **97**. II. 292.) FROMM.

A. Pinner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther.* Die kompliziert verlaufende Rk. zwischen Imidoäthern, R·C(=NH)·OR′, u. Hydrazin, welche mehrfach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2126; **27**. 984. 3273; **28**. 465. 473; **30**. 2006. 2010; C. **93**. II. 812; **94**. I. 999; **95**. I. 154. 840. 880 u. die beiden folgenden Reff.) den Gegenstand der Unterss. des Vf.'s und seiner Schüler gebildet hat, läßt sich in folgende Phasen zerlegen: Zunächst addieren sich die Komponenten zu einem (nicht faßbaren) Zwischenprod., $R·C(NH_2)·(NH·NH_2)·OR'$, aus welchem durch Abspaltung von A. ein *Monohydrazidin*, $R·C(NH_2)·(=N·NH_2)$, hervorgeht. Daß den Monohydrazidinen die angegebene u. nicht etwa die isomere Formel $R·C(=NH)·(NH·NH_2)$

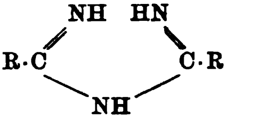
I.



II.



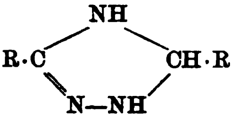
III.



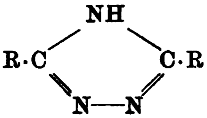
zukommt, ergiebt sich aus der nur schweren Überführbarkeit der Verbb. in Säurehydrazide, $R·CO·NH·NH_2$, aus ihrer Unfähigkeit, zu Azokörpern, R·C(=NH)·(N=NH), oxydiert zu werden, und ferner daraus, daß die Kondensationsprodd. mit Formaldehyd, $R·C(N:CH_2)(=N·N:CH_2)$, konstituiert sind. Die Monohydrazidine vereinigen sich nun — in den verschiedenen Reihen ungleich leicht — sowohl mit Imidoäthern wie mit Hydrazin; in ersterem Falle werden (event. gemischte) *Dihydrazidine* (I.), in letzterem *Dihydrotetrazine* (II.) erhalten. In Ggw. freier KOH verwandeln sich die Monohydrazidine des weiteren unter Aufnahme von O und Entw.

von N in Substanzen der Formel $R_2C_2N_3H_3$, welche Vf. früher als *Imidine* (III.) aufgefaſst, jetzt aber als *Dihydrotriazole* (IV.) erkannt hat. — Aus den Dihydrazidinen (I.) bilden sich durch Abspaltung von NH_3 *Triazole* (V.) aus den Dihydrotetrazinen (II.) durch Oxydation *Tetrazine* (VI.) und durch Umlagerung *Isodihydrotetrazine*

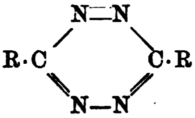
IV.



V.



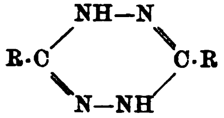
VI.



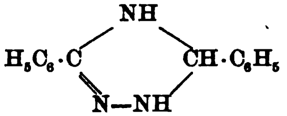
(VII.). — Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf die Dihydrazidine entstehen, wie Vf. in Berichtigung älterer Angaben mitteilt, wenn man nicht einen groſsen Überschuſs an $(CH_3 \cdot CO)_2 \cdot O$ u. $CH_3 \cdot COONa$ anwendet und sehr lange (4—6 Stdn.) kocht, nicht Acetylderivate der Dihydrazidine, sondern Triazole, bezw. Acetyltriazole.

Experimenteller Teil. *Diphenyldihydrotriazol* (VIII.) (früher *Dibenzimidin*). Groſse, hellgrau gelbliche Blättchen, F. 137°; ll. in A., Aceton; swl. in W.; ziemlich stark basisch. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$, körnige Krystalle. — Pt-Salz, hellgelber, in W. unl. Nd. — Nitrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, Nadeln. — Diacetylverbindung,

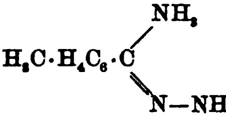
VII.



VIII.

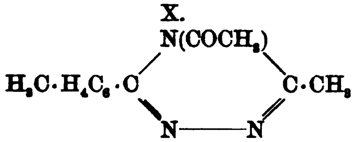


IX.

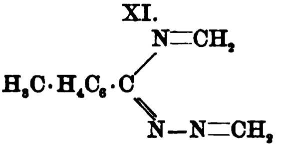


$C_{14}H_{11}N_3(COCH_3)_2$, kurze, durchsichtige Prismen aus Lg., F. 93°; sll. in A., Aceton, Bzl.; swl. in Lg. — Giebt beim längeren Erhitzen mit HCl Benzoës., Benzaldehyd und *Benzalazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (F. 93°; Curtius, Chem.-Ztg. **12**. 1319; C. **88**. 1613). — Kocht man *p-Tolenylhydrazidin* (IX.) 1 Stde. mit 12 Tln. Essigsäureanhydrid + 2 Tln. Na-Acetat, so erhält man *Methylacetyl-p-tolyltriazol* (X.),

X.

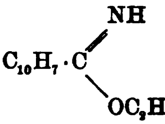


XI.

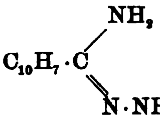


durchsichtige Prismen aus verd. A. vom F. 112°. Erhitzt man die salzsaure Lsg. des Hydrazins mit stark überschüssigem Formaldehyd 10—15 Min. zum Kochen, so entsteht *Dimethylen-p-tolenylhydrazidin* (XI.) seidenglänzende Nadeln vom F. 193°, die ll. in A. und unl. in W. sind.

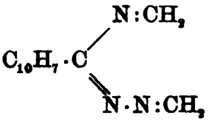
XII.



XIII.



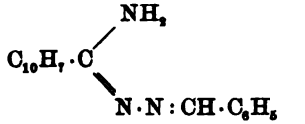
XIV.



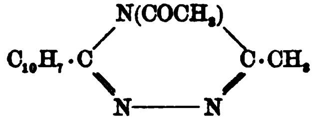
Derivate aus β-Naphtimidoäther (teilweise bearbeitet von **Alfr. Salomon**). Läſst man Hydrazin (1½ Mol.) auf *β-Naphtimidoäther* (XII.) einwirken, so bildet sich hauptsächlich das Monohydrazidin *β-Naphtenylhydrazidin* (XIII.), gelbliche

Blättchen, wl. in W.; zll. in A., Aceton; sll. in SS.; bei 160° beginnt die Substanz zu schm., wird aber sogleich wieder fest und schm. dann zum zweiten Male bei 230° unter Zers. — Pikrat, $C_{11}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln aus W., F. 202°; zll. in A., h. W. — *Dimethylen-β-naphtenylhydrazidin* (XIV.), gelbliche Blättchen, F. 277° unter Zers. — *Benzyliden-β-naphtenylhydrazidin* (XV.), aus XIII. + Benzaldehyd, flache, gelbliche Nadeln, F. 96°. — Pikrat, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe, verfilzte Nadeln aus A. — *Cinnamyliden-β-naphtenylhydrazidin*, $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2){=}N \cdot N : CH \cdot C_8H_7$, mittels Zimmtaldehyd dargestellt. Gelbliche Nadeln, F. 170°. — Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, Nadeln, F. 180°; wl. in A., Ä., Bzl. — Erhitzt man β-Naphtenylhydrazidin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht *β-Naphtoylhydrazid*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 186°, wendet man hingegen eine Lsg. von Na-Acetat in dem Anhydrid an, so

XV.

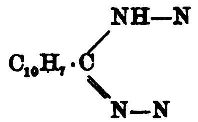


XVI.

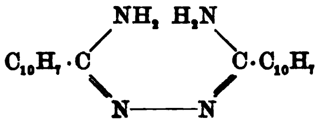


erhält man *Methylacetyl-β-naphtyltriazol* (XVI.), Nadeln vom F. 135°. — *β-Naphtyltetrazol* (XVII.) scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zur salzsauren Lsg. des Hydrazidins sofort aus; es krystallisiert aus verd. A. in ll., bei 203° unter Zers. schm. Prismen. — Ammoniumsalz, $C_{11}H_7N_4 \cdot NH_4$, durchsichtige Blätter, F. 210° unter Zers. — Bleisalz, $(C_{11}H_7N_4)_2 \cdot Pb$, rechtwinklige Tafeln aus h. W. — Ag-Salz, $C_{11}H_7N_4 \cdot Ag$, amorphes, wenig lichtempfindliches Pulver, das beim Erhitzen schwach verpufft. —

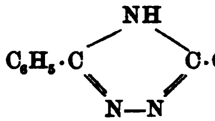
XVII.



XVIII.

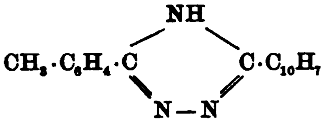


XIX.

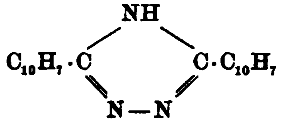


Methyläther, $C_{11}H_7N_4 \cdot CH_3$, flache Nadeln, F. 112°. — Äthyläther, $C_{11}H_7N_4 \cdot C_2H_5$, glänzende Blättchen aus Sprit, F. 55°; wl. in W., sonst ll. — *Dinaphtenylhydrazidin* (XVIII.) entsteht als Hauptprod., wenn man 1 Mol. Hydrazin auf $1^1/_2$ Mol. des Imidoäthers wirken läßt. Gelbe, glänzende, swl. Blättchen, F. 246° unter Zers. und Übergang in das Triazol XXI. — Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$, u. das Nitrat, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HNO_3$ (F. 122° unter lebhafter Zers.), werden durch W. dissociiert. —

XX.



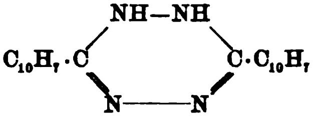
XXI.



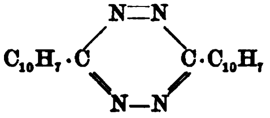
$NaNO_2$ + HCl oder Amylnitrit wirken auf das Dihydrazidin nicht ein. — Gemischte Dihydrazidine entstehen durch Kombination des Monohydrazidins mit Imidoäthern; z. B. *Benzenylnaphtenylhydrazidin*, $C_6H_5 \cdot C(NH_2){=}N \cdot N{=}C(NH_2) \cdot C_{10}H_7$, bei Anwendung von Benzimidoäther. Die gelben, stark glänzenden, in A. wl., in h. Aceton und Eg. ll. Blättchen dieser Verb. lösen sich in Mineralss. unter B. farbloser Salze u. zers. sich beim Erhitzen unter Übergang in *Phenylnaphtyltriazol* (XIX.) (Prismen aus A., F. 217°). — *p-Tolenyl-β-naphtenylhydrazidin*, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2){=}N \cdot N{=}C(NH_2) \cdot C_{10}H_7$, aus XIII. + $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C({=}NH) \cdot OC_2H_5$, F. 202°. — *p-Tolylnaphtyl-*

triazol (XX.), F. 190°; zll. in h. A. — *Dinaphtyltriazol* (XXI.) (Prismen, F. 222°) entsteht beim Kochen von XVIII. mit Eg. — Ag-Salz, $C_{22}H_{14}N_3Ag \cdot HNO_3$, lichtbeständiger, krystallinischer Nd. — Acetylverb., $C_{22}H_{14}N_3 \cdot (CO \cdot CH_3)$, Prismen aus

XXII.

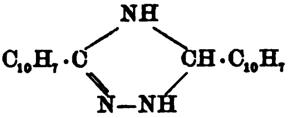


XXIII.

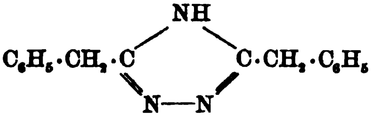


Essigester, F. 187°. — *Dinaphtyldihydrotetrazin* (XXII.) gewinnt man am besten, wenn man $1^1/_2$ Mol. Hydrazinsulfat mit 4 Mol. 33%iger Kalilauge zers., dazu 1 Mol. salzsauren β-Naphtimidoäther und so viel A. giebt, daſs eine 55—60%ige Spritlsg. entsteht. Nach zwei Tagen filtriert man den Nd., der viel Monohydrazidin enthält, ab, dampft das Filtrat ein, wäscht den Rückstand mit 50—60%igem Sprit und krystallisiert das Ungelöste aus Eg. um. Orangefarbene Nadeln, die sich leicht zum

XXIV.

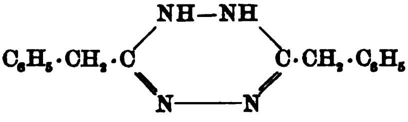


XXV.

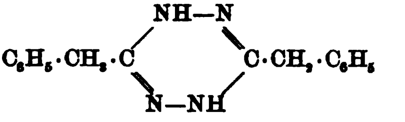


Tetrazin (XXIII.) oxydieren und auch dessen F. (246°) zeigen; sie sind swl. in A., Bzl., leichter in Aceton, Eg. — Diacetylverb., $C_{22}H_{14}N_4(CO \cdot CH_3)_2$, Prismen aus A., F. 210°. — *Dinaphtyltetrazin* (XXIII.), durch wiederholtes Verdunstenlassen von Lsgg. der vorigen Verb. in Aceton dargestellt, bildet rote, flache, breite Nadeln vom F. 246°, die ll. in Aceton, Essigester, wl. in Bzl. sind und beim 5—6-stünd. Kochen mit alkoh. KOH in *β-Naphtylidennaphtoylhydrazid*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N—N : C(OH)C_{10}H_7$ (gelbe Krystalle aus A. oder Eg.) übergehen. — *Dinaphtyldihydrotriazol* (XXIV.) scheidet sich im Laufe mehrerer Wochen aus der mit KOH versetzten alkoh. Lsg.

XXVI.



XXVII.

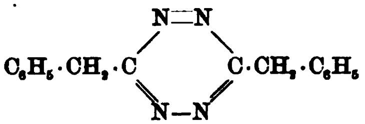


des Naphtenylhydrazidins ab. Groſse, gelbe Blätter, F. 240° unter Zers.; ll. in h. Eg., sonst swl. — Kocht man die Verb. 4 Stdn. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, so erhält man die Diacetylverb. $C_{22}H_{15}N_3(COCH_3)_2$ (körnige Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 138°, ll. in A.), erhitzt man dagegen mit Eg. auf 150—160°, so tritt Spaltung ein in β-Naphtoës. und *β-Naphtalazin*, $C_{10}H_7 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_{10}H_7$ (Körnchen, F. 162°; zll. in h. Eg.; wl. in A., Aceton).

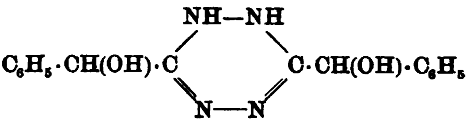
Derivate aus Phenylacetimidoäther (bearbeitet von Goebel). Läſst man (1 Mol.) Hydrazin auf ($1^1/_2$ Mol.) in Sprit gelösten *Phenylacetimidoäther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C({=}NH) \cdot OC_2H_5$, einwirken, so erhält man sogleich das *Diphenylacethydrazidin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){=}N \cdot N{=}C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbliche Blättchen aus A., F. 153°. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot HCl$, kurze Nadeln, die bei 200° erweichen und in W. zll., in HCl swl. sind. — Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$, körnige Krystalle, F. 115° unter Zers. — *Dibenzyltriazol* (XXV.), durch kurzes Kochen des Dihydrazidins mit Eg. dargestellt, krystallisiert aus verd. A. in Blättern vom F. 147°, die ll. in Eg., A., Bzl., wl. in Ä., Lg. sind und bei hoher Temperatur sublimieren. — Ag-Salz, $C_{16}H_{14}N_3 \cdot Ag$, licht-

beständiger, kaum krystallinischer Nd., der sich bei 170° zers. — Das Triazol liefs sich nicht acetylieren. — *Dibenzyldihydrotetrazin* (XXVI.) wird aus Phenylacetimidoäther und stark überschüssigem Hydrazin erhalten. Rötliche Nadeln aus verd. A.; ll. in Aceton, weniger in k. A.; der F. der Verb., der zunächst bei 158—160° liegt, sinkt beim Aufbewahren infolge Oxydation der Substanz zum Tetrazin (F. 74°). — *Dibenzylisodihydrotetrazin* (XXVII.) bildet sich beim kurzen Erwärmen von XXVI. mit HCl, neben dem *Hydrazid der Phenylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Nadeln aus Weingeist, F. 231°). Das Tetrazin stellt farblose Krystallkörner vom F. 162° dar, die ll. sind in Aceton, A., weniger in Bzl. und swl. in Ä., Lg. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_4 \cdot HCl$, körnige Krystalle. — Nitrat, $C_{16}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$, derbe Prismen aus W., die bei 123° schm. und sich bei höherer Temperatur zers. —

XXVIII.



XXIX.

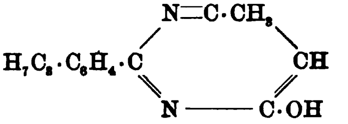


Diacetylverb., $C_{16}H_{14}N_4(COCH_3)_2$, entsteht beim Kochen sowohl von XXVI. als auch von XXVII. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat und krystallisiert aus verd. A. in etwas grau gefärbten Nadeln vom F. 93°. — *Dibenzyltetrazin* (XXVIII.) (flache Prismen aus Weingeist, F. 74°; wl. in Lg., sonst ll.) entsteht leicht durch Oxydation von XXVI.

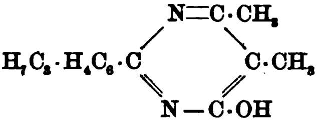
Der aus Mandelsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$, erhältliche *Oxyphenylacetimidoäther*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(=NH) \cdot OC_2H_5$, liefert mit Hydrazin ausschliefslich *Di-oxybenzyldihydrotetrazin* (XXIX.) (gelbliche Nadeln, F. 193°; zll. in h. A.; swl. in W., Bzl., Ä.), welches sich bald zu dem leicht verharzenden und nicht analysierten Tetrazin oxydiert, von HCl in Benzaldehyd, Ameisens. und Hydrazin gespalten wird und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat eine Tetracetylverb., $C_{16}H_{12}N_4O_2(COCH_3)_4$ (körnige Krystalle aus Weingeist, F. 203°) ergiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1871—90. 27/9. [10/5.*].) STELZNER.

Philipp Flatow, *Über Cumenylimidoäther.* Das Chlorhydrat des *Cumenylimidoäthers*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot C(=NH \cdot HCl) \cdot OC_2H_5$ (Krystalle, die bei 98° sich in Chloräthyl und Cuminamid zers., dann wieder erstarren und zum zweiten Male bei 150° schm.; ll. in A.; swl. in Ä., Bzl.), entsteht beim Einleiten von etwas mehr, als 1 Mol. HCl-Gas in die absolute alkoh. Lsg. von *Cuminonitril*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$.

I.



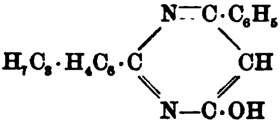
II.



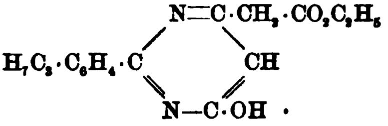
Letzteres (Öl; Kp. 299°) wird durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Aldoxim des Cuminols (p-Isopropylbenzaldehyds) gewonnen. — In freiem Zustande ist der Imidoäther nicht erhältlich; Zusatz von K_2CO_3 zu seinem Chlorhydrat liefert *Cuminamid*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. — *Salzsaurer Cumenylimidopropyläther*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot C(=NH \cdot HCl) \cdot OC_3H_7$. Gelbliche Nadeln; F. 108° unter Zers. — *Cumenylamidin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot C(=NH) \cdot NH_2$, entsteht als Chlorhydrat beim mehrtägigen Stehenlassen von salzsaurem Cumenylimidoäther mit alkoh. NH_3. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Tafeln aus Aceton; F. 190°; sll. in W., A., unl. in Ä., Bzl. — Pt-

Salz $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen; F. 210°; l. in A. — Pikrat. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen aus W.; F. 195°; zll. in h. W., A. — *p-Isopropylphenyl-methyl-oxypyrimidin* (I.), aus Cumenylamidin und Acetessigester. Nadeln aus verd. A.; F. 165°; ll. in h. A., Aceton, Bzl., Alkalien und Mineralss.; swl. in W.,

III.

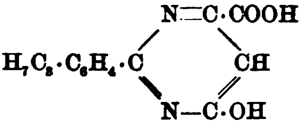


IV.

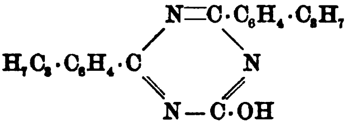


A. — *p-Isopropylphenyl-dimethyl-oxypyrimidin* (II.) analog I. unter Anwendung von Methylacetessigester dargestellt. Seidenglänzende Nadeln; F. 208°. — *p-Isopropylphenyl-phenyl-oxypyrimidin* (III.), aus Cumenylamidin und Benzoylessigester. Seidenglänzende Nadeln; F. 227°; l. in Alkalien, Mineralss., sonst wl. — *p-Isopropylphenyl-oxypyrimidinessigsäureäthylester* (IV.), aus einer Mischung äquimolekularer Mengen

V.

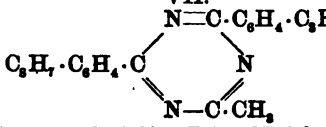


VI.



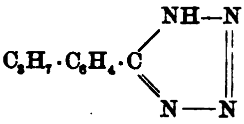
von salzs. Cumenylamidin, K_2CO_3, Acetondicarbonsäureester und so viel A., dafs die Fl. klar wurde. Seidenglänzende Nadeln; F. 128°. — *p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure* (V.), entsteht nach dem gleichen Verf. unter Benutzung von Oxalessigester. Schuppen aus A.; F. 266° unter Entw. von CO_2; zll. in A., Essigs. — *Di-p-isopropylphenyl-oxykyanidin* (VI.), aus dem Amidin u. $COCl_2$. Gelbliche, atlasglänzende Blättchen aus Spiritus; F. 253°; zll. in h. A.; unl. in W., Ä., Bzl. — *Di-p-isopropylphenyl-methyl-kyanidin* (VII.), beim Kochen des Amidins mit Essigsäureanhydrid. Feine Nadeln aus 70%ig. A.; F. 68°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2006—10. 27/9. [11/8.].) STELZNER.

VII.

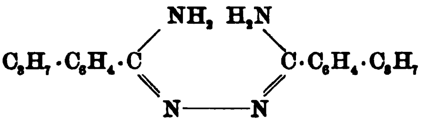


J. Colman, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Cumenylimidoäther.* Bei der Einw. von Hydrazin (2 Mol.) auf salzs. Cumenylimidoäther (vgl. das vorst. Ref.) bildet sich ein Gemisch verschiedener Substanzen: *Cumenylhydrazidin,* $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C(\cdot NH_2)(:N \cdot NH_2)$. Ist in reichlicher Menge in der von dem ausgeschiedenen Nd. (s. u.) abfiltrierten Fl. enthalten; es wurde durch $NaNO_2$ in *p-Isopropylphenyltetrazol* (I.) übergeführt, welches aus A. in Nadeln oder Platten krystallisiert, die ll. in h. A.,

I.



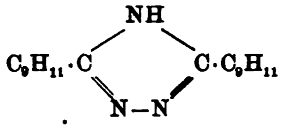
II.



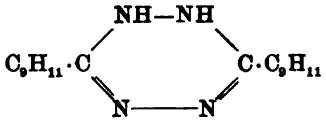
fast unlösl. in k. W. sind und bei 189° schm. — Ammoniumsalz. $C_{10}H_{11}N_4 \cdot NH_4$. Breite Platten aus h. Ammoniak. — Ba-Salz, $(C_{10}H_{11}N_4)_2 \cdot Ba + 3H_2O$. Tafeln. — Methyläther, $C_{10}H_{11}N_4 \cdot CH_3$. Platten aus A.; F. 120—122°; ll. in A., Ä. — Der

oben erwähnte Nd. stellt ein Gemenge von *Dicumenylhydrazidin* (II.) (glänzende gelbe Blätter aus A.; F. 193°; wl. in h. A.; swl. in Aceton; beim kurzen Kochen mit Eg. entsteht *Di-p-isopropylphenyl-triazol* (III.), welches aus A. in Blättchen krystallisiert, die bei 210° schm. und in A. und Ä. ll. sind) und von orangefarbenen

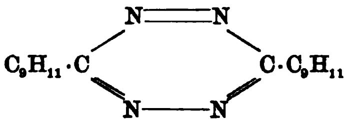
III.



IV.



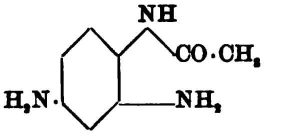
V.



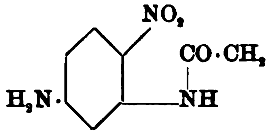
Nadeln des *Di-p-isopropylphenyldihydrotetrazins* (IV.) dar. Letztere Verb. wurde durch Verdunstenlassen ihrer Benzollsg. an der Luft zu *Di-p-isopropylphenyltetrazin* (V.) oxydiert, intensivrote Blättchen vom F. 156—157°, die in h. A. zll. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2010—11. 27/9. [11/8.] Mitgeteilt durch A. PINNER.) STELZNER.

Alfred Gallinek, *Über das m-, bzw. p-Amido-α-methyl-benzimidazol.* Bei der, Überführung des *o-Nitro-acetyl-p-phenylendiamins* (I.) (bez. des leichter zugänglichen o-p-Dinitracetanilids, $C_6H_3(NH.COCH_3)^1.(NO_2)_2^{2,4}$) u. des *o-Nitro(di)acetyl-m-phenylendiamins* (II.) in Benzimidazolderivate, hätte man nach BAMBERGER'S Theorie (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25.** 270; C. **92** I. 437) über die Bildung dieser Verbindungen

I.

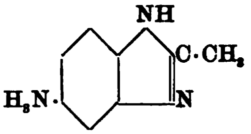


II.

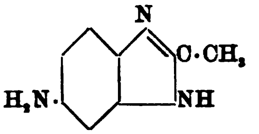


zu *2 isomeren* Amido-methyl-benzimidazolen III. und IV. kommen sollen; der Versuch ergab jedoch, daſs in beiden Fällen dasselbe, bereits von HOBRECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5.** 923; C. **72.** 803) beschriebene Amido-α-methylbenzimidazol erhalten wird. Es liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor, wie bei gewissen Amidinen — eine Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formeln III. u. IV. ist nicht zu treffen. — Die Reduktion des o-p-Dinitroacetanilids und des o-Nitrodiacetyl-m-phenylendiamins, deren Darst. Vf. eingehend beschreibt, wurde mit $SnCl_2$ + HCl ausgeführt. — *Amido-α-methyl-benzimidazol*, $C_8H_9N_3 + 2H_2O$, krystallisiert in rhombischen, rosettenförmig gruppierten, glänzenden, durchsichtigen Täfelchen, bez.

III.



IV.



irisierenden Blättchen, ist wl. in k. W., swl. in Ä., Bzl., ll. in A.; es schm. im Krystallwasser zwischen 55—80°; die bei 100° wasserfrei gemachte Verb. erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen, stark hygroskopischen M. — Chlorhydrat. Wawellit-

artige, seidenglänzende Nadeln aus HCl; sll. in W. — Nitrat. Nadeln; F. 195° unter Zers.; sll. in W. — Sulfat. Büschelförmige, flache, vierkantige Prismen; F. 274°; wl. in k. W. — Pikrat. Gelbe, mkr. Nadeln; F. 207°; fast unl. in k. W. — Acetylverb. Rhomboëder oder sechsseitige Täfelchen aus absol. A.; Spieſse (F. 249°) aus W. oder verd. A.; F. der mehrfach auch A. umkrystallisierten Substanz: 324°. — Amido-α-methyl-benzimidazol giebt mit $AgNO_3$ einen weiſsen, amorphen, erst in sehr viel NH_3 l. Nd.; die diazotierte Lsg. der Base kuppelt mit Phenolen zu direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1909—13. 27/9. [2/8.] Technol. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Franz Feist, *Über die Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung.* Mit demselben negativen Erfolg, wie HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1584; C. **97**. II. 359) beim Piperazin, hat Vf. beim *2,5-Dimethylpiperazin*, $C_4H_8N_2(CH_3)_2$, versucht, durch $C_2H_4Br_2$, $C_2H_4J_2$ oder CS_2 eine Verkettung der beiden p-ständigen N-Atome herbeizuführen. — CS_2 wurde addiert zu *2,5-Dimethylpiperazin-bis-dithiocarbamat*, $C_6H_{14}N_2(CS_2)_2$ (weiſser, pulvriger Nd., F. 205°, doch sublimiert die Verb. schon stark bei 190°; Kochen mit A. oder alkal. Pb-Lsg. spaltet H_2S nur in Spuren ab; HgO wirkt gar nicht ein), Äthylenjodid wurde in $C_2H_4 + J_2$ zerlegt und $C_2H_4Br_2$ gab hauptsächlich das Bromhydrat der Base. — Beim 40-tägigen Stehenlassen des *Dimethylpiperazinnitrates* mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid wurde nicht, wie Vf. erwartete, eine Dinitroverb., sondern das schon von STOEHR (J. pr. Chem. [2.] **47**. 504; C. **93**. II. 80) beschriebene *Dinitroso-dimethylpiperazin*, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$, erhalten, welches bei der Reduktion in neutraler Lsg. kein Hydroxylamin, sondern nur Spuren des bereits bekannten (STOEHR, l. c.) Hydrazins $C_6H_{12}N_2(NH_2)_2$ ergab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1982—83. 27/9. [21/7.] Polytechn. Zürich.) STELZNER.

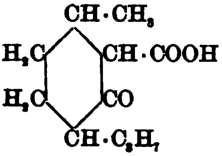
Victor Meyer u. **W. Scharvin**, *Über Hexahydrobenzophenon und seine Oxime.* Die Thatsache, daſs unsymm. Ketone, R—CO—R′, nur dann zwei raumisomere Oxime geben, wenn R u. R′ aromatische KW-stoff-Reste sind, kann mit der relativen Kleinheit der aliphatischen gegenüber den aromatischen Radikalen nicht erklärt werden; denn CLAUS und HÄFELIN (J. pr. Chem. [2.] **54**. 391; C. **97**. I. 160) fanden, daſs sehr kohlenstoffreiche, also groſse Fettradikale, z. B. Stearyl, sich den kleinen (Methyl) gleich verhalten, und Vff. beobachteten (s. u.) dasselbe auch beim Heptylphenylketon. Aber auch die CLAUS'sche Ansicht (J. pr. Chem. [2.] **50**. 567; C. **95**. I. 251), daſs die Isomerie der Oxime von der besonderen Natur des Benzolkerns abhängig sei, ist nicht zutreffend, denn auch Ketone mit einem völlig reduzierten Benzolkern, wie Hexahydrobenzophenon (s. u.) verhalten sich den rein aromatischen gleich u. geben zwei Oxime. — *Hexahydrobenzoësäurechlorid*, $C_6H_{11}\cdot COCl$ (stechend riechende Fl., Kp. 179°), aus Hexahydrobenzoës. und PCl_5; liefert mit Bzl. + $AlCl_3$ *Hexahydrobenzophenon*, $C_6H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Nadeln von süſslichem Geruch, F. 54°). Die Oximierung vollzog sich in verd. A. bei gewöhnlicher Temperatur; auf Zusatz von verd. HCl fiel ein Gemisch zweier Oxime aus, die sich durch fraktionierte Fällung der essigs. Lsg. mit W. trennen lieſsen. — *α-Hexahydrobenzophenonoxim*, glänzende, schräg abgeschnittene Nadeln, F. 158°, wl. — *β-Hexahydrobenzophenonoxim*, $C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$, kurze Prismen, F. 111°, leichter löslich.

Oktanoylbenzol (*Heptylphenylketon*), $C_7H_{15}\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Caprylsäurechlorid, Bzl. und $AlCl_3$ (Nadeln, F. 22°, Kp. 164°; ll. in A., Ä.); gab, in der Kälte oxymiert, nur ein *Oxim*, $C_7H_{15}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$, welches in A. u. Ä. ll. Nadeln vom F. 50° bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1940—43. 27/9. [24/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.)
STELZNER.

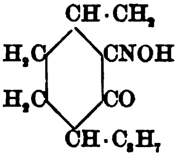
G. Oddo, *Untersuchungen über das Menthon. I. Über die Menthonmonocarbonsäure und die Menthondicarbonsäure.* Bei der Einw. von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Menthon in 10 Vol. absol. Ä. wird nicht alles Natrium verbraucht. Man muſs erst

ein weiteres Fünftel Mol. Menthon hinzugeben, um alles Natrium zum Verschwinden zu bringen. Läfst man dann durch das Prod. trockene CO_2 bei niederer Temperatur streichen, so kann man die (neue) *Menthonmonocarbonsäure*, $C_{10}H_{17}\cdot COOH$, und die *Menthondicarbonsäure* von Brühl isolieren. Die erstere Säure verhält sich wie die Acetessigs. und entspricht ohne Zweifel der Formel I., da sie mit Fe_2Cl_6 die violette Rk. der *β*-Ketons. giebt, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert, einen in Alkali l. Ester liefert und übrigens wie Camphocarbons. mit Natriumnitrit das Isonitrosomenthon (II.) liefert. Die Menthondicarbons. entspricht einer der Formeln III.

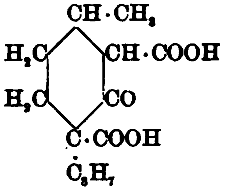
I.



II.

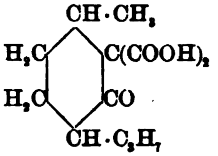


III.

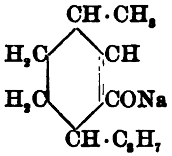


oder IV. Nach diesen Resultaten kann die Monocarbons. auf zwei Arten entstanden sein: einmal ausgehend von einer Mononatriumverb. (V.) über eine labile Form (VI.), welche in die stabile Form I. übergeht, und dann über eine Dinatriumverb. (VII.),

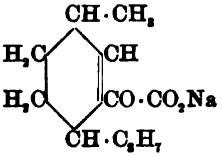
IV.



V.

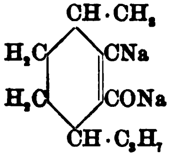


VI.

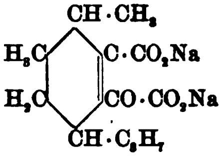


welche sich zuerst in die Verb. VIII. verwandelt und dann durch die Einw. von W. CO_2 verliert u. die labile Form IX. liefert, die wieder einer Umlagerung in I. fähig ist. Nach diesen Betrachtungen könnte das Prod. der Einwirkung von Natrium auf Menthon enthalten 1. Mononatriumterpenol, welches durch CO_2 und W. in Menthon, 2. Dinatriumterpenol, welches bei diesem Verf. in die Monocarbons., 3. Trinatriumterpenol, welches in die Dicarbons. verwandelt würde neben unverändertem Menthon.

VII.



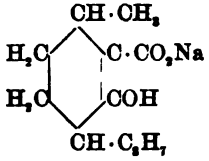
VIII.



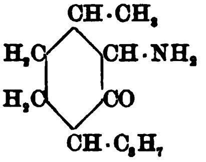
Der Vers. einer Synthese der Dicarbons. (III.) aus 1,3-Dibrombutan und Isopropylacetondicarbonsäureester ist noch nicht beendet. — Das Prod. der Einw. von Natrium auf Menthon in absol. Ä.-Lsg. wird unter Kühlung mit CO_2 behandelt, dann auf Eis gegossen und weiter mit CO_2 behandelt. Ist alles gelöst, so enthält die äther. Lsg. aufser Menthol u. Menthon eine geringe Menge einer Verb., wahrscheinlich Menthopinakon. Die wss. Lsg. wird angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. In den Ä. geht ein Gemenge, welches durch Behandlung mit Lg. getrennt wird. Unl. in Lg. ist die *Menthondicarbonsäure*, in Lsg. geht die *Menthonmonocarbonsäure* (I.) und wird aus dieser Lsg. durch abwechselnde Behandlung mit Soda und Wiederansäuern und Extrahieren mit Lg. gewonnen. Die Monocarbonsäure ist ein farbloses, dickes Öl,

welches sich beim Erwärmen langsamer zers., als die Acetessigs., ihr Silbersalz zers. sich gegen 100°. Durch Einw. von Natriumnitrit in wss. Suspension entsteht aus der Monocarbons. das *Isonitrosomenthon* (II.), l. in Alkalien, nicht krystallisiert, welches durch Zinkstaub und Eg. zu *Menthonamin* (X.), dessen Chlorhydrat bei 181 bis 183°, dessen Chloroplatinat bei 175—180° schm., reduziert wird. Das Chloro-

IX.



X.



platinat zers. sich merkwürdigerweise beim Erhitzen unter Abspaltung von Platinsalmiak und Thymol, eine Rk., für die Vf. Analogien findet, u. die er weiter untersuchen will. Die *Menthondicarbonsäure* (III. oder IV.) schm. nach Vf. bei 140 bis 141° (Brühl giebt 128,5° an) und liefert mit 4 Mol. Diazobenzol eine Verb., F. 126 bis 128°, in roten Krystallen. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 97—116. 31/8. Rom. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) Fromm.

G. Oddo, *Notizen über einige Substanzen der Camphergruppe.* I. *Einwirkung von Hydrazin auf Campherchinon* liefert in saurer Lösung *Biscamphanonazin*, $C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot N:C}_{CO\quad OC}\rangle C_8H_{14}$, Blättchen aus W., F. 217—218°, welches durch sd. konz. HCl wieder rückwärts gespalten, durch Zink und Eg. zu Aminocampher reduziert wird und identisch ist mit dem *Azocamphanon*, welches Angeli aus dem Monoketazocamphanon dargestellt hat.

II. *Oxydation des Campherchinons zu Camphersäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 150°.* Bei 115—125° wirken die in der Überschrift genannten Prodd. nicht aufeinander, bei 150° wird das Chinon merkwürdigerweise vollständig in die Camphers. übergeführt.

III. *Über die Stellung des Broms in der Bromcamphocarbonsäure und im Bromcampher.* Während die Camphocarbons. durch Natriumnitrit in Isonitrosocampher verwandelt wird, reagiert die Bromcamphocarbonsäure nicht mit salpetriger Säure. Hieraus schließt Vf., daß die bromierte S. die Gruppe —CBr(COOH)·CO—, also das Brom am β-Kohlenstoffatom enthalten muß. An dasselbe Kohlenstoffatom muß auch das Brom im Bromcampher gekettet sein, da der letztere leicht aus der Bromcamphocarbons. entsteht.

IV. *Über den α- und β-Dibromcampher.* Durch Einw. von Natrium auf α-Dibromcampher in sd. absolut äth. Lsg. erhält Vf. neben gewöhnlichem Dibromcampher einen *Dibromdicampher*, $(C_{10}H_{15}BrO)_2$, weiße Nadeln, F. 128—129°, welcher sich unter Abgabe von HBr leicht zers. — Bei einer ähnlichen mit β-Dibromcampher angestellten Rk. ergiebt sich, daß beide Bromatome sofort eliminiert werden.

V. *In Voraussicht der Sitzung, welche auf der Naturforscherversammlung zu Braunschweig über die Konstitution des Camphers gehalten werden soll,* hält Vf. aus theoretischen Gründen die Zeit für eine definitive Bestimmung dieser Konstitutionsformel für noch nicht gekommen. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 117—131. 31/8. [Juli.] Rom. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) Fromm.

Martin Onslow Forster. *Campheroxim. Teil II. Die Äther des Campheroxims.* (Vgl. J. Chem. Soc. London. **71**. 191; C. **97**. I. 551. 814). Die Äther wurden in der

Absicht dargestellt, die Prodd. ihrer Bromierung zu untersuchen; diese Unters. ist noch nicht beendigt. — Die Äther werden durch Einw. von Jodalkylen u. Natriumalkoholaten auf Champheroxim dargestellt u. sind demnach Sauerstoffäther. Sie geben beim Erhitzen mit Salzs. oder Jodwasserstoff Alkylhaloïde und Ammoniumsalze; der Benzyläther giebt mit HCl Benzylchlorid, Campholennitril u. α-Benzylhydroxylamin. Der basische Charakter des Oxims tritt darin hervor, daſs der Methyläther Salze mit SS. giebt. Dagegen geben die Äther keine Chloroplatinate. Auch reduzieren die Äther im Unterschiede von Oxim Silberlsg. nicht. — Besonderes Interesse bieten die Rkk. des Benzyläthers.

Der *Ohampheroximmethyläther*, $C_{10}H_{16}:NO\cdot CH_3$, ist ein farbloses Öl von schwachem, campherartigem Geruch Kp_{357}. 181,5—182,5°, Kp_{760}. 210°, $D^{20}{}_{20}$. ist 0,9631, $D^{20}{}_{4}$. 0,9605 $[\alpha]_D^{20}$ = — 13,05°. Der Ä. löst sich in konz. SS. u. wird beim Verdünnen der Lsgg. gefällt. Das Nitrat $C_{11}H_{19}NO\cdot HNO_3$ krystallisiert aus Bzl. in langen, durchsichtigen Prismen, F. 81—82° und zersetzt sich bei 130°, ll. in organischen Fll., wird durch W. sofort zersetzt, hat in Bzl. $[\alpha]_D^{22}$ = — 16,9°, in A. $[\alpha]_D^{22}$ = — 23,4°. Das Hydrojodid ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, F. 157°, das im Exsiccator Jodwasserstoff verliert u. durch W. zersetzt wird. Da der Benzyläther beim Erhitzen in Campherimin und Benzaldehyd gespalten wird, schien es nicht unmöglich, daſs die B. von Methylcampheriminhydrojodid bei der Einw. von Jodmethyl auf Campheroxim davon herrühre, daſs zunächst der Methyläther des Campheroxims gebildet werde, der dann analog dem Benzyläther in Campherimin u. Formaldehyd zerfällt. — Direkte Verss. ergaben aber, daſs kein Campherimin beim Erhitzen des Methyläthers entsteht. Beim Erhitzen des Ä. mit Jodwasserstoff auf 130° im geschlossenen Rohr entstehen Ammoniumjodid, Campher und Jodmethyl. Bei der Einw. von HCl bei 160—170° entstehen Chlormethyl, Champholennitril und Chlorammonium.

Der *Campheroximäthyläther*, $C_{10}H_{16}:NO\cdot C_2H_5$, wurde durch Erhitzung von Campheroxim mit einer alkoh. Lsg. von Natrium und zeitweiligem Zusatz von Jodäthyl am Rückfluſskühler dargestellt. Der Ä. ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, klares Öl von fruchtartigem Geruch, Kp_{336}. 185°, Kp_{765}. 218—219°, $D^{23,5}{}_{23,5}$. 0,9470 $[\alpha]_D^{23,5}$ = —19,0°. Der Ä. löst sich in konz. SS., bildet aber kein krystallisiertes Nitrat. Beim Erhitzen des Ä. mit Jodwasserstoff auf 130—140° entstehen Jodäthyl, Jodammonium und ein Öl, aber kein Campher. Konz. wss. Salzs. giebt bei 130—140° Chloräthyl u. Chlorammonium. Eine sd. alkoh. Lsg. von Chlorwasserstoff verwandelt den Ä. in Campholennitril. Der Ä. wird beim Erhitzen nicht in Campherimin u. Acetaldehyd gespalten. Übrigens entsteht auch kein Äthylcampheriminhydrojodid durch die direkte Einw. von Jodäthyl auf Campheroxim; vielmehr ist Campholennitril das Hauptprod.

Campheroximbenzyläther, $C_{10}H_{16}:NO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ entsteht, durch Behandlung von Campheroxim mit Benzylchlorid und einer Lsg. von Natrium in A. Er entsteht nicht bei der Einw. von Benzylchlorid auf eine Suspension des Natriumderivates von Campheroxim in sd. Ä. bei Abwesenheit von A. Der Ä. ist ein hellgelbes, geruchloses, etwas zähes Öl von $[\alpha]_D^{19,5}$ = —16,4° in alkoh. Lsg. Bei der Dest. zerfällt der Ä. nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}:NO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 = C_{10}H_{16}:NH + C_6H_5\cdot CH:O$$

in Campherimin und Benzaldehyd. Das Hydrojodid des Benzyläthers ist ein unbeständiges gelbes Pulver. — Löst man den Ä. in konz. Schwefels., so tritt Zers. ein. Hällt man die Lsg. auf —12°, so kann man den Ä. vollständig in Campheroxim u. denselben KW.-stoff $C_{14}H_{12}$ spalten, der auch beim Eintragen von Benzylalkohol in konz. Schwefelsäure entsteht. Erhitzt man den Ä. mit wss. konz. Salzs., so wird Benzylchlorid abgespalten. Bei Erhitzung mit alkoh. Salzs. erhält man Benzylchlorid, Campholennitril und α-Benzylhydroxylamin. Durch Behandlung der Natriumverb. des Campheroxims in Ä. mit Acetylchlorid unter Vermeidung eines Überschusses des

letzteren erhält man das *Acetylderivat des Campheroxims*, $C_{10}H_{16}:NO\cdot CO\cdot CH_3$, ein hellgelbes Öl von schwachem Geruch, das bei der Dest. vollständig in Essigs. und Campholennitril zerfällt; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = —45,8°. Das Acetylderivat giebt mit Phenylhydrazin s. Acetylphenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot COCH_3$ neben Campheroxim. Durch Behandlung des Natriumderivats des Campheroxims in Ä. mit Benzylchlorid entsteht das *Benzoylderivat des Campheroxims*, $C_{10}H_{16}:NO\cdot CO\cdot C_6H_5$, harte, gestreifte Prismen, F. 88—90°, ll. in k. A., Essigäther, Ä., Chlf., Eg., und Bzl., wl. in k. Petroleum. Die Krystalle sind rhombische Prismen und gehören der sphenoidischen Hemiëdrie an, a : b : c = 1,0194 : 1 : 0,8544 (POPE). $[\alpha]_D^{18}$ in A. = —40,7°. Ammoniakalische Silberlsg. wird durch die Benzoylverb. nicht reduziert. Phenylhydrazin spaltet das Benzoylderivat und bildet Campheroxim und Benzoylphenylhydrazin.

Campheroximhydrobromid wurde durch Erwärmung von Campheroxim mit Brom in Eg. dargestellt, $C_{10}H_{16}$: NOH·HBr, monokline Prismen, F. 174°, a : b : c = 1,4699 : 1 : 1,0796, β : 80° 41′ (POPE), ll. in A. u. Essigäther, wl. in Bzl., Ä., Aceton und Chlf., unl. in Petroleum u. Schwefelkohlenstoff $[\alpha]_D^{22,5}$ = — 35,8° in A. Durch W. wird das Hydrobromid zersetzt.

Campheroximplatinchlorid, $(C_{10}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$, wurde durch Behandlung der Lsg. von Campheroxim in salzsäurehaltigem A. mit Platinchlorid dargestellt; lange, rote, durchsichtige Prismen, F. 156,5°, sll. in A., ll. in k. Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Petroleum, wird durch W. zersetzt. — Um zu prüfen, ob das *Oxim des inaktiven Camphers* eine wahre racemische Verb. ist, wurde dasselbe durch Oxydation von inaktivem Borneol und Behandlung des Prod. mit Hydroxylamin dargestellt. Grofse, monokline Tafeln a : b : c = 1,2579 : 1 : 0,7723, β = 55° 48′. Da F. 118° der gleiche ist, wie der der aktiven Verb., so war es wahrscheinlich, dafs in der Nähe des F. die racemische Verb. in ein Gemisch der aktiven Verbb. übergeht. Die aktive Verb. erstarrt zunächst in regulären Krystallen u. giebt nach einigen Sekunden eine zweiaxige Modifikation. Das inaktive Campheroxim giebt unmittelbar nach dem Erstarren ebenfalls zuerst die kubische u. dann die zweiaxige Modifikation, die identisch zu sein scheinen mit den Formen der aktiven Substanz. Nach längerem Stehen gehen aber die Formen der inaktiven Substanz in eine dritte Modifikation über, die wahrscheinlich mit der aus Lsgg. erhaltenen racemischen Modifikation identisch ist. Die letztere läfst sich krystallographisch nicht auf das Axenkreuz der aktiven Verb. reduzieren, ist also eine wahre racemische Verb. (Vgl. KIPPING u. POPE, J. Chem. Soc. London **71**. 989; C. **97**. II. 404. 563.) (J. Chem. Soc. London. **71**. 1030—50. Sept. London. Royal College of Science.) BODLÄNDER

Alexander Just, *Über β-Toluylpicolinsäure und β-Tolylpyridylketon*. 20 g *Chinolinsäureanhydrid* wurden in trockenes Toluol eingetragen u. so lange unter Zusatz von $AlCl_3$ auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich am Boden des Kolbens ein kompakter Bodensatz von gelbbrauner Farbe absetzte. Durch Erwärmen mit W. l. sich das Reaktionsprod., das abfiltriert mit Kupfersulfat als hellblauer, amorpher Nd. gefällt wurde. Die freie S. wurde daraus in rhombischen Prismen, F. 166°, erhalten, ll. in h. W. u. A., unl. in Bzl., Ä. u. Chlf. Nach den Analysen und den analogen Kondensationen von Chinolinsäureanhydrid mit Bzl. ist sie als *β-p-Toluylpicolinsäure* zu bezeichnen. Chlorhydrat: Die S. ist ll. in konz. k. Salzs., die Lsg. erstarrt bald zu einer krystallinischen M. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder l. und rosettenförmig auskrystallisierend. Die S. bildet ein neutrales Silbersalz, $C_{14}H_{10}O_3NAg$, und ein übersaures Salz, $C_{14}H_{10}NO_3Ag + C_{14}H_{11}O_3N$. Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet die S. ein *Oximanhydrid*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, F. 217°, ein *β-p-Tolylpyrydorthooxazinon*, mit Phenylhydrazin ein *1-n-Phenyl-3-p-tolylchinolinazon*, F. 247°, l. in Bzl., swl. in W. und A., l. in konz. Salzs.; diese Lsg. giebt mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, $C_{20}H_{15}N_3O(HCl)_2PtCl_4$. Das 1-n-Phenyl-3-p-Tolylchinolinazon,

$C_{20}H_{15}N_3O$, ist danach eine zweisäurige Base. Beim Erhitzen der S. im Kölbchen auf dem Ölbade auf ihren F. geht sie unter CO_2-Entw. in das *β-p-Tolylpyridylketon*, $C_{13}H_{11}NO$, über, F. 78°, ll. in A. und Bzl., swl. in W. und PAe., ll. in Salzs.; aus dieser Lsg. krystallisiert das salzsaure Salz in strahlenförmig angeordneten Nadeln. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lsg. einen gelben Nd., $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$. Mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht das *Oxim des Tolylpyridylketons*, F. 167°, l. in A., besonders in der Wärme. Ein stereoisomeres Oxim liefs sich nicht gewinnen. (Monatshefte f. Chemie **18**. 452—59. 30/8. [8/7.] Chem. Lab. Univ. Prag.) ROTH.

K. Thaeter, *Über die Glykoside der Wurzel von Helleborus niger: Helleboreïn und Helleborin.* Die Darst. des Helleboreïns und namentlich des Helleborins nach HUSEMANN und MARMÉ giebt unbefriedigende Resultate, und hat Vf. ein besseres Verf. ausgearbeitet, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Glykoside in W. und Ä. beruht. Die Wurzel wird zuerst mit Ä. extrahiert, wobei das in W. unl. Helleborin in Lsg. geht; bei weiterer Extraktion der Wurzel mit sd. W. wird das in Ä. unl. Helleboreïn ausgezogen.

Helleboreïn. Darst. Der wss. Auszug der vorher mit Ä. behandelten Wurzel wird eingedampft u. warm mit A. (fünfache Menge) versetzt, wobei sich Helleboreïn und ca. 50% der Extraktivstoffe lösen. Von der nach eintägigem Stehen filtrierten Lsg. wird der A. abdestilliert, der Rückstand in W. gel. u. mit basischem Bleiacetat gefällt. Das vom Nd. befreite Filtrat wird dann durch Na_2SO_4 vom gelösten überschüssigen Bleiacetat befreit und ziemlich verd. mit Tanninlsg., solange noch Nd. entsteht, versetzt. Der mit A. gemischte Tanninnd. wird schliefslich mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem, überschüssigem $Pb(OH)_2$ durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Bleitannat und freies Helleboreïn zerlegt, welch' letzteres durch Auskochen mit A. u. durch Eingiefsen des konz. alkoh. k. Filtrats in viel Ä. in weifsen, sich rasch zusammenballenden Flocken gewonnen wird. Beim nochmaligen Lösen in absolutem A. und Fällen mit Ä. bleibt das Helleboreïn flockig und wird aus absolutem A. umkrystallisiert. Es bildet gelbliche, mäfsig hygroskopische Nädelchen, deren Zus. und Spaltung den Angaben von HUSEMANN und MARMÉ jedoch nicht entspricht. Helleboreïn hat die Formel $C_{37}H_{56}O_{18}$ (HUSEMANN und MARMÉ $C_{26}H_{44}O_{15}$) u. wird durch einstündiges Kochen mit 5%ig. HCl in Dextrose u. blaues Helleboretin, $C_{19}H_{30}O_5$ (HUSEMANN und MARMÉ $C_{14}H_{20}O_3$) unter Entw. von Essigs. gespalten:

$$C_{37}H_{56}O_{18} + 5H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2C_6H_{12}O_6 + 3C_2H_4O_2.$$

Helleboretin giebt in der Kalischmelze Ameisens. und mit $K_2Cr_2O_7$ oxydiert, wahrscheinlich höhere Fettss.; es l. sich in konz. HNO_3 mit intensiv violetter Farbe.

Helleborin. Darst.: Der äther. Wurzelextrakt (s. o.) bildet nach Entfernung des Ä. eine grünlichbraune M., welche zur Entfernung der Fette mit PAe. extrahiert wird. Der harzige, braune Rückstand wird dann mit k. Aceton behandelt, worin Helleborin unl. ist, während Harze u. Farbstoffe sich l. Das mit Aceton gewaschene, aus einem Gemisch von A. u. Ä. umkrystallisierte, weifse Helleborin (Ausbeute sehr gering) hat die atomistische Zus. $C_8H_{10}O$ (HUSEMANN und MARMÉ $C_{36}H_{42}O_6$), wird mit konz. H_2SO_4 violettrot und erst nach längerem Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 teilweise gespalten. Die von HUSEMANN und MARMÉ angegebene Gleichung für die Spaltung des Helleborins in Helleboresin und Zucker ist schwerlich richtig. (Arch. der Pharm. **235**. 414—24. 17/8. [30/6.] München.) v. SODEN.

H. Kiliani, *Zur Digitalisfrage.* Die Schlufsfolgerungen, welche KELLER (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 125; C. **97**. I. 1211) aus den Ergebnissen seiner Arbeit zieht, sind leichtfertig. Seine Bestimmungsmethode der Glykoside der Digitalisblätter wird gänzlich hinfällig durch die vom Vf. gemachte Entdeckung, dafs sich neben dem Digitoxin

noch ein anderes krystallisierbares Herzgift in den Blättern vorfindet, welches ebenfalls in Chlf. l. ist und dieselbe Rk. mit Fe-haltiger Eg.-Schwefels. giebt wie Digitoxin (vgl. KILIANI, Arch. der Pharm. **233**. 311; C. **95**. II. 368; Arch. der Pharm. **234**. 275. 487; C. **96**. II. 133. 791). Vf. nennt dieses neue Glykosid *Digitophyllin*. Es hat die Zus. $C_{32}H_{52}O_{10}$ (?), krystallisiert in prächtigen, perlmutterglänzenden Prismen oder Tafeln, F. 230—232° (zers.), u. ist schwerer l., wie Digitoxin. Von 5%ig. HCl wird es bei kurzem Erwärmen nicht angegriffen, von konz. HCl wird eine, FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz abgespalten. — Vf.'s Unterss. des französischen „digitaline cristallisée", nach NATIVELLE dargestellt, machen es sehr wahrscheinlich, dafs dasselbe mit dem Digitophyllin identisch ist. (Arch. der Pharm. **235**. 425—29. 17/8. [8/7.] Freiburg i. Br.) v. SODEN.

William James Sell u. **Frederick William Dootson**. *Studien über Citrazinsäure. Teil V.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **69**. 1447; C. **96**. II. 973.) Kocht man Citrazins. mit einer gesättigten Lsg. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 6 Stunden am Rückflufskühler, so bleibt die Hauptmenge der Citrazins. unverändert, und der Rest geht in das Säurechlorid über. Kocht man aber 75 Stunden, so findet eine stärkere Einw. statt, und es werden nicht nur die Hydroxylgruppen der S., sondern auch Wasserstoffatome des Pyridinkerns, zuletzt auch Sauerstoff der COCl-Gruppe durch Chlor ersetzt, so dafs keine unveränderte Citrazins. zurückbleibt. Das Prod. wurde in W. gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Es gingen nicht über *Chlorhydroxyisonikotinsäure, Dichlorisonikotinsäure* und etwas *Tetrachlorisonikotinsäure*. Mit Wasserdampf gingen über *Tetrachlorisonikotinsäurechlorid* u. *Pentachlorpikolin*. Je mehr Pentachlorid angewendet wird, und je länger die Erhitzung dauert, um so mehr entstehen von den höher chlorierten Prodd.

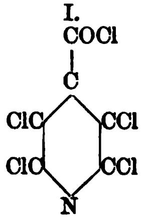
Erhitzt man ein Molekül S. mit 3—6 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 170° und trennt das Prod. durch Dest. mit Wasserdampf, so gehen über das Säurechlorid von Tetrachlorisonikotins. und Pentachlorpikolin. Durch Behandlung mit wss. mit A. versetztem Ammoniak bei 70—80° wurden die beiden Prodd. getrennt, da das Pentachlorpikolin darin swl. ist, während das aus dem Säurechlorid entstandene Amid sich erst beim Abkühlen aus der Lsg. ausscheidet. Nach der Dest. mit Wasserdampf blieb ein Gemisch von Chlorhydroxyisonikotins., Dichlorisonikotins. und Tetrachlorisonikotins. zurück. Die erstere wurde durch ihre Unlöslichkeit in Ä. abgeschieden Von den beiden anderen liefs sich die Dichlorisonikotins. leicht durch Behandlung mit A und Salzs. in den Äthylester überführen, der durch die Unlöslichkeit in W. leicht von der Tetrachlorisonikotins. getrennt werden konnte. Dafs letztere S. auf diesem Wege nicht esterifiziert wird, ist ein Beweis dafür, dafs auch für die di-o-substituierten SS. des Pyridins das gilt, was VICTOR MEYER für die Benzolverbb. gezeigt hat.

Chlorhydroxyisonikotinsäure, $C_6H_4O_3NCl$, bildet farblose Nadeln, ist zl. in h. W., wl. in k. W., A. und Ä., ll. in Alkalien. Die wss. Lsg. ist farblos und hat starke, blaue Fluoreszenz, die durch Zusatz von Mineralss. nicht zerstört wird. Durch h. konz. Salpeters. wird die S. nicht angegriffen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die mit einem Äquivalent Alkali gegen Lackmus, die mit zwei Äquivalenten gegen Thenolphtaleïn neutral sind. Das Diammoniumsalz geht beim Eindampfen der Lsg. in das Monoammoniumsalz über. Das Mono- u. das Disilbersalz, $C_6H_3O_3NClAg$, u. $C_6H_2O_3NClAg_2$, sind in W. swl. Das Bariumsalz hat die Formel $(C_6H_3O_3NCl)_2Ba \cdot 9H_2O$. Das Kupfersalz bildet grünblaue, in W. ll. Nadeln. *Dichlorisonikotinsäure*, $C_5H_2Cl_2N \cdot COOH$, bildet farblose Krystalle, die sich, ohne zu verkohlen, bei der Erhitzung verflüchtigen. Beim Eindampfen mit überschüssiger Natronlauge wird die S. in Chlorhydroxyisonikotinsäure verwandelt, durch Schmelzen mit Ätznatron bei 170° wird sie in Citrazins. übergeführt. Beim Erhitzen mit wss. Ammoniak auf 200° in geschlossenem

Rohr oder beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankaliumlsg. auf 200—300° wird die S. in *Amidochlorisonikotinsäure*, $C_5H_2Cl(NH_2)N \cdot COOH$, verwandelt; gelbe Nadeln, wl. in A., W. und Aceton, l. in Alkalien und Mineralss., unl. in Ä. Die wss. Lsg. hat blaue Fluorescenz, die durch SS. zerstört wird. Das Silbersalz ist in h. W. l. u. bildet farblose Nadeln. Das Merkurisalz ist weiſs und amorph. Das Ferrosalz ist weiſs und in h. W. l. Das Barium- und Kupfersalz sind ll., das Calciumsalz ist wl. Das *Säurechlorid der Dichlorisonikotinsäure* ist eine farblose, bewegliche Fl. Kp_{25}. 156—157°, die mit W. unter B. der S. energisch reagiert, mit A. den Äthylester mit Ammoniak das *Dichlorisonikotinamid*, $C_5H_2Cl_2N \cdot CONH_2$, giebt, farblose Nadeln, F. 200°, flüchtig ohne Verkohlung, ll. in A. und Aceton, wl. in sd. W. und in Ä., unl. in k. W. und in Chlf., wird durch 80%ige Schwefels. leicht hrydrolysiert. *Dichlorisonikotinsäureäthylester*, $C_5H_2Cl_2N \cdot CO_2C_2H_5$, bildet lange, farblose Nadeln, F. 65—66°, ll. in Ä., Aceton und h. A.; wl. in k. A., unl. in k. W., wird durch 50—80%ige Schwefels. verseift.

Da die Carboxylgruppe in der Citrazins. γ-Stellung einnimmt, hat das *Säurechlorid der Tetrachlorisonikotinsäure* die Struktur I. Es krystallisiert aus Ä. in farblosen Nadeln, F. 47—48°, ll. in Bzl., Chlf. und Kohlenstofftetrachlorid. Die Krystalle sind triklin vollflächig (a:b:c = 0,8916:1:0,9567, α = 80° 40′, β = 89° 56′, γ = 61° 24′, HUTCHINSON). Der Dampf greift die Augen an. Wasser zersetzt das Chlorid in der Kälte gar nicht, beim Kochen langsam. A. wirkt langsam in der Kälte, schneller in der Wärme unter B. des Äthyläthers. Durch wss. oder alkoh. Ammoniak wird das Chlorid leicht in *Tetrachlorisonikotinamid*, $C_5Cl_4N \cdot CO \cdot NH_2$, übergeführt, rhombische Tafeln, F. 235—236°, ll. in A., Ä. u. Aceton, zl. in sd., wl. in k. W., l. in Bzl., wird durch h. Salzs. nicht angegriffen, aber durch Erhitzen mit 70%ig. Schwefels. oder nach der Nitritmethode leicht verseift. Die *Tetrachlorisonikotinsäure*, $C_5Cl_4N \cdot COOH$, bildet farblose, würfelähnliche Krystalle, F. 224—225°, zl. in h., wl. in k. W., ll. in A., Ä. und h. Nitrobenzol, l. in Bzl., Toluol, CS_2 und CCl_4, unl. in Lg. Das Silbersalz ist leichter löslich als das der Isonikotins. Bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Kupfersulfat aus der Lsg. des Ammoniumsalzes das Kupfersalz $(C_5Cl_4NCOO)_2Cu + 8H_2O$, in blauen, rhombischen Tafeln ausgeschieden, während, wenn man die Lsgg. bei 60° vermischt, sich ein weiſses Kupfersalz mit 2 Molekülen W. ausscheiden. Der *Tetrachlorisonikotinsäureäthylester*, $C_5Cl_4N \cdot COOC_2H_5$, bildet lange, farblose Nadeln, F. 66—67°, ll. in Ä. und h. A., zl. in k. A., wl. in sd., unl. in k. W., wird nicht durch Salzs., wohl aber durch Kochen mit 50%ig. Schwefels. verseift. Das *Pentachlor-γ-pikolin*, $C_6Cl_5H_2N$, geht bei Erhitzung mit 80%ig. Schwefels. in Dichlorisonikotinsäure über und hat demnach die Formel $C_5Cl_2H_2N \cdot CCl_3$. Es bildet aus verdünntem A. farblose, dem Harnstoff ähnliche Krystalle, F. 58°, ll. in Ä. und A., zl. in h. verd. A., unl. in W., wird durch alkoh. Ammoniak in offenen Gefäſsen nicht angegriffen.

I.



Wird Tetrachlorisonikotinsäure im geschlossenen Rohr mit W. auf 180° erhitzt, oder wird die S. mit Glycerin destilliert, so entsteht unter Entwickelung von CO_2 α-β-α'-β'-Tetrachlorpyridin. Erhitzt man mit Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen je nach der Temperatur Amidotrichlorpyridin und Diamidodichlorpyridin. Wird Tetrachlorpyridin mit Phosphorpentachlorid auf 300° erhitzt, so entsteht Pentachlorpyridin. Beim Erhitzen von Dichlorisonikotinsäure oder von Citrazinsäure mit Phosphorpentachlorid auf 300° entstehen Pentachlorpyridin und Pentachlorpikolin. *α-β-α'-β'-Tetrachlorpyridin*, C_5Cl_4NH, bildet aus A. farblose Krystalle, F. 90—91°, Kp. 250—251°, ll. in Ä., A., Bzl. und h. verd. A., wl. in k. verd. A., unl. in W., verd. Alkalien und verd. SS., bildet kein Chloroplatinat. *Pentachlorpyridin*, C_5Cl_5N,

entsteht auch bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Pyridin, ist farblos, F. 124°. l. in h. A., aus welchem es kleine, rechtwinklige Tafeln oder dicke Nadeln bildet, swl. in k. A. und Ä., unl. in W., flüchtig mit Dampf. *Trichloramidopyridin*, $C_5Cl_3(NH_2)HN$, entsteht bei Erhitzung von Tetrachlorisonikotinsäure mit Ammoniak während 1—2 Stdn. auf 150—160°:

$$C_5Cl_4N \cdot COOH + 2NH_3 = C_5Cl_3(NH_2)HN + CO_2 + NH_4Cl.$$

Bei Erhitzung auf 200° wird auch ein zweites Chloratom durch die Amidogruppe ersetzt. Die Trichlorverb. hat F. 158—160°, ist ll. in h., wl. in k. A., zl. in Aceton und h. Eg., swl. in W. und verd. SS., unl. in verd. Alkalien und krystallisiert aus Ä. in langen, farblosen Nadeln. Die Verb. hat keine basischen Eigenschaften. Das *Dichlordiamidopyridin*, $C_5Cl_2(NH_2)_2HN$, krystallisiert aus h. W., in dem es wl. ist, in dünnen, farblosen Nadeln, F. 200°, etwas weniger l. in A. als Trichlorverb., ll. in Aceton, zl. in Ä., unl. in Alkalien, swl. in verdünnten SS. Das Platindoppelsalz $(C_5H_5Cl_2N_3)_2H_2PtCl_6$, bildet wasserfreie, orangefarbene Tafeln. (J. Chem. Soc. London. **71**. 1068—84. Sept. Cambridge.) BODLÄNDER.

A. Soldaini, *Über die Alkaloide von Lupinus albus im Anschlufs an die Arbeiten von Prof. E. Schmidt und Dr. S. Davis.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 191—196. — C. **97**. II. 313.) FROMM.

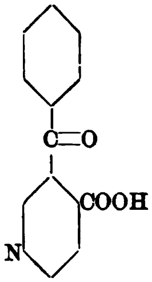
H. Ritthausen, *Zur Darstellung der Alkaloide der gelben Lupine (Lup. luteus.)* Man kocht gelbe Lupinen mit Weingeist aus und befreit den nach dem Abdampfen des A. hinterbliebenen Rückstand mittels Ä. von Fett; das so erhaltene sirupdicke, fettfreie Extrakt mischt man pro 1 kg mit dem gleichen Vol. W., giebt die Lsg. von 100 g KOH hinzu und schüttelt anhaltend mit PAe. oder Lg. aus (3 Mal!). Dampft man die vereinigten Lg.-Lsgg. auf $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ ein, so krystallisiert *Lupinin*, $C_{21}H_{40}N_2O_2$, aus, das, mehrmals aus Ä. umkrystallisiert, den von BAUMERT (Landwirtschaftl. Versuchsstationen, **27**. 28) angegebenen F. 68° zeigte. Die Mutterlauge wurde durch Abdampfen vom Lg. befreit, dann mit überschüssiger Schwefels. versetzt, eingedampft mit absol. A. vermischt, wieder eingedampft, und schließlich wurde durch wiederholte Extraktion mit absol. A. dem Salzgemisch alles Lupidinsulfat entzogen. Das hinterbleibende saure Lupinidinsulfat, $C_8H_{15}N \cdot H_2SO_4$, wies die von BAUMERT (LIEBIG's Ann. **225**. 365; C. **84**. 937) angegebenen Eigenschaft auf. (Chem.-Ztg. **21**. 718. 8/9.) STELZNER.

J. Herzig u. H. Meyer, *Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff.* Vff. haben auf Grund ihrer Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkyls am N (Monatshefte f. Chemie **15**. 613; **16**. 599; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 319; C. **94**. I. 604) folgende Alkaloide untersucht: *Pilocarpingruppe*, *Morphingruppe*, *Bebirin*, *Corydalin* und *Bulbocapnin*, *Scopolamin*, *Chelidonin*, *Morphothebaïnjodmethylat*, *Stachhydrin* und *Eserin*. Vff. erwähnen, dafs ihre Methode beim *Dihydromethylchinolin* infolge molekularer Umlagerung mehr Methylgruppen ergeben hat, als präformiert waren. (Monatshefte f. Chemie **18**. 379—92. 30/8. [1/7.] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) ROTH.

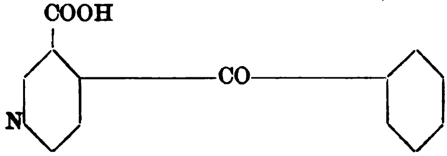
Zd. H. Skraup, *Über die Umlagerung des Cinchonins durch Säuren.* Vf. zeigt, dafs die Umlagerungen des Cinchonins nicht nach der WISLICENUS'schen Hypothese durch Annahme intermediärer Additionsprodd. erklärt werden können, dafs sie wohl im Zusammenhange mit der im Cinchonin vorhandenen Doppelbindung stehen und ähnlich wie bei der Maleïns. gedeutet werden müssen. Denn das *Cinchotin*, dem die doppelte Bindung fehlt — es enthält eine Äthylgruppe an Stelle der Vinylgruppe im Cinchonin — lagert sich beim Erhitzen mit SS. nicht um. Vf. hofft, bald mehr experimentelles Material in dieser Frage beibringen zu können. (Monatshefte f. Chemie **18**. 411—17. 30/8. [8/7.] Chem. Inst. Univ. Graz.) ROTH.

Moritz Freund, *Über β-Benzoylisonikotinsäure.* 5 g Cinchomeronsäureanhydrid wurden mit 100 ccm Bzl. überschichtet und allmählich unter Zusatz von $AlCl_3$ auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit W. wurde die neue S. in Form ihres Kupfersalzes isoliert. Die freie S. bildet weifse Nädelchen, die sich leicht gelb färben, F. 210—211°, ist l. in verd. Salzs., in sd. W. und A., unl. in Bzl. und Ä. Von den zwei in Betracht kommenden Formeln entscheidet sich Vf. für I., denn der Körper ist äufserst

I.



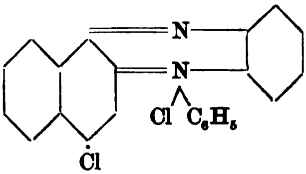
II.



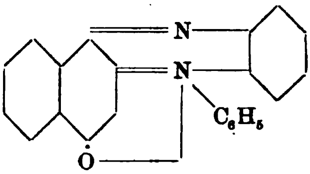
beständig, sublimiert unzers. auch bei vermindertem Druck. Bei der Dest. von 1 Tl. S. auf 2 Tle. Kalk ging ein gelbes, schweres Öl über, das in absol. alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge wasserfreier Soda 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht wurde. Beim Abkühlen schieden sich weifse, nadelförmige Krystalle ab, F. 161—163°, die sich nach den Analysen und Eigenschaften als identisch mit dem *syn-β-Phenylpyridylketonoxim* erwiesen, das Jeiteles (Monatshefte f. Chemie **17**. 515; C. **96**. II. 734) aus der β-Benzoylpikolins. erhalten hat. Die Kondensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Bzl. unter dem Einflusse von $AlCl_3$ findet also an dem in β-Stellung befindlichen Carbonyl statt unter B. der *β-Benzoylisonikotinsäure.* (Monatshefte f. Chemie **18**. 447—51. 30/8. [8/7.] Chemisches Lab. Univ. Prag.) Roth.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Einwirkung von Chlorphosphor auf Rosindon und Aposafranon. Rosindon* wird, in $POCl_3$ gelöst, von PCl_5 leicht in *Chlornaphtophenazoniumchlorid* (I.) umgewandelt, eine Rk., welche, wie die Vff. auch bedingt zugeben, zu Gunsten der Anhydridformel (II.) des Rosindons und gegen die Parachinonformel (III.) spricht. — Das Chlorid krystallisiert aus A. in rötlich-gelben,

I.



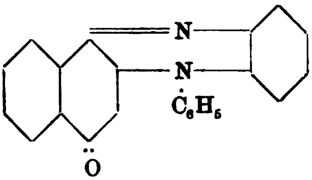
II.



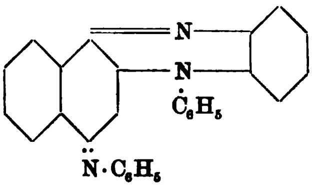
metallisch glänzenden Blättchen; ll. in W.; zll. in A.; unl. in Ä., Lg.; die alkohol. Lsg. fluoresziert schwach grünlich; die Lsg. in konz. Schwefels. ist kirschrot ohne Dichroismus, nach dem Verdünnen gelb. Durch verdd. Alkalien wird die Verb. mit Leichtigkeit in Rosindon zurückverwandelt. — Au-Salz, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Wl., rötlich-gelbe Nadeln aus verd. A. — Pt-Salz. Wl. goldgelbe Nadeln. — Nitrat. Goldgelbe, derbe Krystalle aus W. — Jodid. Wl. grüngelber Nd. — Erwärmt man

Chlornaphtophenazoniumchlorid in alkoh. Lsg. mit NH_3, Anilin, Methylamin etc., so erhält man mit Leichtigkeit die entsprechenden Rosinduline; z. B.: *Phenylrosindulin* (IV.). Rotbraune, grünschimmernde Tafeln aus A.; F. 236° (O. FISCHER, HEPP, Ber.

III.

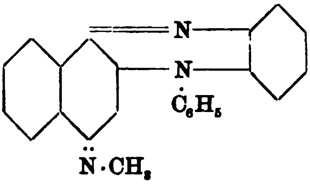


IV.

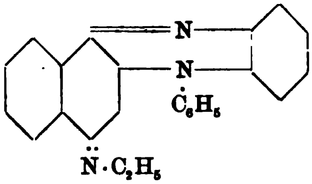


Dtsch. chem. Ges. **21**. 2622; C. **88**. 1506). — *Methylrosindulin* (V.) Canthariden-glänzende Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 180—181°; zl. in W.; ll. in Bzl., Ä.; wl. in alkal. W., Lg.; die rosagefärbten Lsgg. der Salze in A. fluoreszieren stark feurig; l. in konz. Schwefels. oder Salzs. mit grüner Farbe. Nitrat: Grünglänzende Spieſse. —

V.



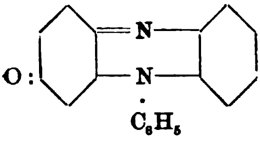
VI.



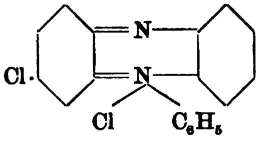
Äthylrosindulin (VI.). Das beim Zusatz von überschüssiger 33%iger Äthylaminlsg. zur alkoh. Lsg. des Chlornaphtophenazoniumchlorids entstehende Prod. erwies sich als identisch mit dem früher (LIEBIG's Ann. **256**. 237; C. **90**. I. 997) aus Benzol-azo-α-äthylnaphtylamin erhaltenen.

Völlig analog wird in $POCl_3$ gelöstes *Aposafranon* (VII.) durch PCl_5 in *Chlorphenylphenazoniumchlorid* (VIII.) übergeführt, welches aus Alkoholäther in bläulich schimmernden, braungelben, derben Kryställchen herauskommt, die ll. in W. sind. Erwärmt man die mit Anilin versetzte Lsg. des Chlorides in verd. A., so fällt nach Zusatz von NH_3 *Phenylaposafranin* (IX.) in tiefdunklen Prismen vom F. 201° aus.

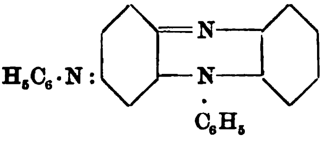
VII.



VIII.



IX.

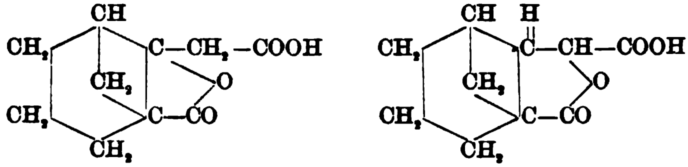


Die Lsgg. der Base und ihrer Salze sind blauviolett, die Lsgg. in konz. Schwefel- oder Salzs. grasgrün. In W. ist die Base nur in Spuren l., während ihr Chlorid, Sulfat und Acetat darin ll. sind. — Nitrat. Kupferbronceglänzende Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1827—31. 27/9. [26/7*.] Erlangen u. Höchst a./M.) STELZNER.

Karl G. Zwick, *Zur Kenntnis des Bixins.* Vf. beschreibt eine von der ETTI'schen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 864; C. **78**. 249) abweichende Methode, das *Bixin*, $C_{28}H_{34}O_5$, aus dem Orlean in krystallisiertem Zustande abzuscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1972. 27/9. [6/8.] Technolog. Inst. Würzburg.) STELZNER.

Hans Meyer, *Über das Cantharidin.* Vf. findet, daß das *Cantharidin* $C_{10}H_{12}O_4$, entgegen den bisherigen Annahmen keine Ketongruppe enthält, daß die von ANDERLINI, HOMOLKA und SPIEGEL bei der Einw. von Phenylhydrazin, resp. Hydroxylamin erhaltenen Reaktionsprodd. als Hydrazide und Oximide aufzufassen sind. Vf. beweist durch Darst. des *Dimethylesters des Cantharidins,* $C_8H_{12}(COOCH_3)_2$, F. 82°, Kp. 296—298°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., sd. W. und Pyridin, das Vorhandensein einer Carbonylgruppe im Cantharidin, das einen Laktonring enthält, dessen Sprengung zweites ein an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Hydroxyl liefert. Vf. giebt folgende Formeln für das Cantharidin (I.) und für die aus ihm durch HJ entstehende isomere *Cantharsäure* (II.) an:

I. II.



Cantharidin giebt mit NH_3 bei Wasserbadtemperatur Krystalle, F. 194°, die unzersetzt flüchtig, zl. in h. W. sind und saure Eigenschaften zeigen. (Monatshefte f. Chemie **18**. 393—410. 30/8. [8/7.] Lab. f. analyt. Chemie. Techn. Hochsch. Wien.) ROTH.

N. Tarugi, *Über einige thioorganische Verbindungen des Arsens.* (III. Mittlg.) Läßt man Thioessigs. auf Arsentrichlorid bei niedriger Temperatur wirken und sorgt durch Sodazusatz für Neutralisation der entstehenden HCl, so verläuft die Rk. nach der Gleichung:

$$2\,CH_3COSH + AsCl_3 = (CH_3COS)_2AsCl + 2\,HCl$$

unter B. eines hellgelben Öles, D. 1,102, welches sich schon bei 5° unter Abgabe von As_2S_3 zers. Arsentrijodid reagiert dagegen mit Thioessigs. nach der Gleichung:

$$AsJ_3 + CH_3COSH + H_2O = AsSJ + CH_3\cdot COOH + 2\,HJ$$

unter B. der *Verbindung* AsSJ, welche man auch durch Zusammenschmelzen von Arsensulfid und Arsenjodid erhält. — Auf Arsenite wirkt Thioessigs. unter Abgabe von H_2S und unter B. von dem bereits bekannten *Thioessigsäureanhydrid,* $CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$, Kp. 119—120°. Ist aber bei dieser Rk. Jod zugegen, so wird nur die *Verbindung* $(CH_3COS)_2As_2S_3$, ein Additionsprod. aus Acetyldisulfid u. Arsentrisulfid, gebildet, welche ihre Entstehung nur der vorhergehenden B. der letztgenannten Komponenten verdankt. Dies Additionsprod. ist ein in W., A., Ä. u. CS_2 unl. Öl, welches sich nach kurzer Zeit zu einer isomeren, festen Verb. polymerisiert. Wird das frische Additionsprod. mit trockenem NH_3 bei niederer Temperatur behandelt, so entsteht die *Verbindung* $\begin{matrix}CH_3\cdot COSAs-NH_2\\ >S_2\\ CH_3\cdot COSAs-NH_2\end{matrix}$, ein hellgelbes, in A., W., Bzl. u. CS_2 wl. Pulver, welches sich beim Erwärmen durch SS. zers. u. durch salpetrige S. in die *Verbindung* $\begin{matrix}CH_3\cdot COSAs-OH\\ >S_2\\ CH_3\cdot COSAs-OH\end{matrix}$ übergeführt wird. Wird das Additionsprod., frisch bereitet, mit Anilin oder p-Toluidin behandelt, so entstehen die der obigen analogen *Verbindungen* $\begin{matrix}CH_3\cdot COSAs-NHC_6H_5\\ >S_2\\ CH_3\cdot COSAs-NHC_6H_5\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_3\cdot COSAs-NHC_7H_7\\ >S_2\\ CH_3\cdot COSAs-NHC_7H_7\end{matrix}$, wl. Pulver, welche mit salpetriger S. dieselbe stickstofffreie Verb. (s. o.) neben Diazoamidoverbb. liefern. Die Einw. von verd. HCl zersetzt die letztgenannten neuen Arsenverbb.; bei der ent-

sprechenden Rk. mit der aus p-Toluidin erhaltenen Verb. entsteht das bereits bekannte *Dihydrothiotoluidin.* (Gaz. chim. ital. **27.** II. 153—66. 31/8. Pisa. Inst. für pharm. Chemie.) Fromm.

Physiologische Chemie.

H. C. Prinsen Geerligs, *Über den Zuckergehalt einiger tropischer Früchte.* Vf. beschreibt ausführlich die Methode, nach welcher er die häufigsten tropischen Früchte auf *Rohrzucker, Fruktose* und *Glukose* untersucht hat, in der Hoffnung, unter denselben einige aufzufinden, deren Genufs auch Diabetikern gestattet werden dürfte, u. stellt seine Resultate in der folgenden Tabelle zusammen:

Frucht von:	Durchschnittsgewicht der einzelnen Früchte	In 100 Tln. Frucht:			In 100 Tln. Fruchtfleisch:			
		Fleisch	Schale	Kerne	Saccharose	Glukose	Fruktose	Gesamtzucker
Achras sapota. . . .	60 g	85	13	2	7,02	3,7	3,4	14,12
Ananassa sativa . . .	300 g	67	33	—	8,61	1,0	0,6	10,21
Anona muricata . . .	800 g	75	20	5	2,53	5,05	4,04	11,62
Anona reticulata. . .	500 g	72	22	6	—	6,2	4,22	10,42
Anona squamosa. . .	140 g	50	38	12	0,5	5,4	3,6	9,50
Artocarpus integrifolia.	11 kg	26	66	8	3,7	1,14	—	4,84
Averrhoa Carambola .	80 g	95	5	—	0,82	5,5	3,7	10,02
Carica Papaya . . .	600 g	65	10	25	0,85	2,6	2,1	5,55
Cicca nodiflora . . .	5 g	80	—	20	—	0,33	1,0	1,33
Citrullus edulis . . .	2 kg	59	37	4	2,13	—	2,75	4,88
Citrus aurantium . .	80 g	80	20	—	3,06	2,40	1,60	7,06
Durio zibethinus. . .	1,5 kg	20	60	20	8,07	1,80	2,20	12,07
Flaccurtia sapida . .	6 g	100	—	—	0,50	0,41	0,70	1,61
Garcinia Mangostana .	100 g	28	64	8	10,8	1,0	1,2	13,00
Jambosa alba. . . .	50 g	100	—	—	0,53	3,2	3,2	6,93
Lansium domesticum .	20 g	51	25	24	9,98	1,67	2,50	14,15
Mangifera indica (süfse Varietät).	200 g	67	3	30	9,48	0,62	1,98	11,98
Mangifera indica (saure Varietät).	300 g	75	3	22	3,60	—	1,90	5,50
Musa paradisiaca . .	100 g	70	30	—	13,68	4,72	3,61	22,01
Nephelium lappaceum .	20 g	40	50	10	7,80	2,25	1,25	11,30
Persea gratissima . .	140 g	67	8	15	0,86	0,40	0,46	1,72
Psidium Guajava . .	65 g	85	12	3	1,66	2,00	0,50	4,16
Spondias mangifera. .	120 g	80	2	18	2,94	1,68	1,84	6,46
Tamarindus indica . .	6 g	41	30	29	—	5,81	2,51	8,32
Zalacca edulis. . . .	30 g	58	15	27	8,07	2,4	—	10,47

(Chem.-Ztg. **21.** 719. 8/9. Kagok-Tegal. Java.) Stelzner.

O. Hesse, *Über Flechtenstoffe* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 357; C. **97.** I. 653). Vf. berichtigt zunächst seine früheren Angaben über das Vorkommen des *Physcions* und teilt dann mit, dafs er, im Gegensatz zu Zopf (Liebig's Ann. **284.** 126; C. **95.** I. 791) in folgenden Flechten kein Calycin gefunden habe: Candelaria concolor, Gasparinia medians (Physcia medians, Amphiloma medians). Die erstere enthält *Dipulvinsäure,* $C_{26}H_{22}O_9$ (Ziegelrote Nadeln; F. 211°; geht beim Erwärmen

mit A. in *Aethylpulvinsäure* über), die zweite eine der Rhizocarpinsäure ähnliche S. — Das *Atranorin* (vgl. auch die Berichtigung C. **97**. I. 1008), $C_{19}H_{18}O_8 = C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3$, ist der Methylester einer Lactonsäure, deren Lactonbindung bei der Einw. von Alkoholen unter gleichzeitiger Spaltung der Substanz in Physcianin (= Betocrinolcarbonsäuremethylester) und Hämatommsäureester aufgehoben wird:

$$C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3 + X \cdot OH = C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3 + C_8H_7O_3 \cdot COOX$$

Atranorin + Alkohol = Betocrinolcarbonsäuremethylester + Hämatommsäureester.

Das Atranorin kommt frei von anderen Flechtensäuren in Evernia furfuracea und Parmelia stellaris var. adscendens Th. Fr. vor, gemischt mit *Vulpinsäure* in Parmelia perlata und Evernia vulpina, zusammen mit Caprarsäure, Physodsäure und einer amorphen Flechtensäure in Parmelia physodes (= P. ceratophylla). — Zu berichtigen sind ferner die folgenden früheren Formeln des Vf.'s: *Hämatominsäure* ist $C_9H_8O_5 = C_8H_7O_3 \cdot COOH$, ihr Methylester mithin $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_7O_3 \cdot COOCH_3$, und der Äthylester, $C_{11}H_{12}O_5$ (früher $C_{12}H_{14}O_6$). Auch die Angabe, daſs beim Erhitzen von Atranorin mit Methylalkohol auf 150° *Methylphysciol* $C_8H_{10}O_3$ erhalten wird, ist irrig; die für Methylphysciol angesehene Substanz ist Physcianin (Betocrinolcarbonsäuremethylester) gewesen. Mit letztgenannter Verb. wurden ferner identisch befunden die *Atrarsäure* und das vom Verfasser vor längerer Zeit (Liebig's Ann. **119**. 365) aus Parmelia ceratophylla (= P. physodes) isolierte *Ceratophyllin*. — *Caperin* u. *Caperidin* fanden sich nur in auf Eichen, nicht aber in auf Obstbäumen oder Granitfelsen wachsender Parmelia caperata. — *Caprarsäure*, $C_{24}H_{20}O_{12}$, kommt neben Usnins. u. Caperats. in Parmelia caperata vor; sie krystallisiert in Nadeln, die sich bei 240° braun, bei 260° schwarz färben, ohne zu schm., in A., Ä., Aceton wl., in h. Eg. leichter l. sind und kratzend bitter schmecken; ihre verd. alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ purpurn, die konz. dunkelbraunrot gefärbt. Die Caprarsäure ist zweibasisch und enthält keine Alkoxylgruppen; von Essigsäureanhydrid wird sie in *Anhydrocaprarsäure*, $C_{24}H_{18}O_{11}$, umgewandelt. — *Physodsäure* $C_{20}H_{22}O_6$ aus Parmelia physodes; in A., Ä., Aceton ll. Nadeln; F. 190—192° unter Zers.; die alkoh. Lsg. wird, falls sehr verd., von $FeCl_3$ grünlichblau, falls konzentrierter grünlich schwarz gefärbt; Chlorkalk färbt dieselbe gelb; die Lsgg. in verd. NaOH färben sich an der Luft bald dunkel; Kochen mit wss. $Ba(OH)_2$-Lsg. führt zur Abspaltung von 1 Mol. CO_2. — Das *Physodin* von Gerling (Arch. der Pharm. **137**. 1; C. **56**. 684) dürfte ein Gemenge von Atranorin u. Caprarsäure gewesen sein. — Nephromium lusitanicum enthält nicht, wie Bachmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 192) angiebt Emodin, sondern *Neophromin* $C_{16}H_{12}O_6$, ockerfarbene, bei 195° schm. Nadeln. Die alkal. Lsgg. dieser Verb. sind blutrot gefärbt und sehr zersetzlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1983—89. 27/9 [6/8].) Stelzner.

V. Villavecchia u. **G. Fabris**, *Über einige Substanzen im Sesamöl und ihre Beziehung zu der charakteristischen Farbenreaktion dieses Öles.* Die Baudouin'sche Rk. des Sesamöles mit HCl und Zucker tritt mit allen denjenigen Zuckerarten rasch und gut ein, welche leicht Furfurol liefern. Die daraus abgeleitete Vermutung, daſs das Furfurol selbst die Veranlassung jener Farbenrk. sein könne, bestätigt sich, und Vff. verwenden daher zum Nachweis des Sesamöles eine 1%ige Lsg. von Furfurol in 95%igem A. und HCl und finden, daſs nur Sesamöl eine intensive Rotfärbung mit jenen Mitteln giebt. Um die Substanzen des Sesamöles, welchen diese Rk. geschuldet ist, zu isolieren, verfahren Vff. nach mehreren vergeblichen Verss. wie folgt. Sesamöl wird mit alkoh. KOH verseift, die Seife nach dem Verjagen des A. in w. W. aufgenommen und mit Chlorbarium gefällt. Die kolierte Barytseife wird nach dem Trocknen mit sd. A. erschöpft. In den A. gehen die weiter untersuchten Verbb., und Vff. isolieren aus dem Rückstand der alkoh. Lsg. die folgenden drei Substanzen:

1. *Sesamin*, lange, farblose Nadeln aus A., prismatische Krystalle aus Chlf., unl. in W., Ä., PAe., Alkalien und Mineralss., ll. in Chlf., Bzl. und Eg., F. 123°, $[\alpha]_D^{22}$ = 68,36°, entspricht der Formel $(C_{11}H_{12}O_3)_2$, giebt die Furfurolrk. nicht, absorbiert kein Jod, verbindet sich weder mit Acetyl-, noch mit Phenylhydrazin, wird von KOH, von HCl u. von Oxydationsmitteln nicht angegriffen, liefert aber mit HNO_3 (D. 1,4) zwei krystallisierende Verbb., F. 235° und F. 145°. — 2. *Höherer Alkohol*, $C_{25}H_{44}O + H_2O$, farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 137,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = —34,23°, giebt die Farbenrk. mit Furfurol nicht, absorbiert Brom und Jod und liefert eine Acetylverb., F. 130—131°, krystallines Pulver, unl. in W., sll. in Bzl., welche zu den Ausgangsmaterialien wieder verseift werden kann. — 3. Ein dickes, geruchloses Öl, sll. in A., Ä., Chlf., Eg., unl. in W. und Mineralss., swl. in Alkalien, welches der Träger der Rk. mit Furfurol und HCl ist. (Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle 3. 13—26. Mai. Rom.) FROMM.

E. Schulze, *Über die Zersetzung der Eiweifsstoffe und über die Bildung des Asparagins und des Glutamins in Keimpflanzen.* Vf. behandelt zunächst die Frage, ob der Zerfall der Eiweifsstoffe in den verschiedenen Keimpflanzenarten einen prinzipiel verschiedenen Verlauf nimmt, so dafs der einen Art diese, der anderen jene Zersetzungsprodd. eigentümlich sind, was daraus geschlossen werden könnte, dafs einige Keimpflanzen vorwiegend Asparagin, andere Glutamin, manche Phenylalanin und Amidovalerians., andere dagegen Amidovalerians. und Leucin, wieder andere Leucin und Tyrosin bilden etc. Vf. glaubt, diese Frage verneinen zu müssen, und nimmt als wahrscheinlich an, dafs das in den Keimpflanzen sich vorfindende Amidgemenge fast überall die gleiche qualitative Zus. besitzt und sich nur durch die Quantität der Gemengteile unterscheidet. Gewisse Beobachtungen sprechen dafür, dafs diese quantitativen Unterschiede dadurch hervorgerufen werden, dafs ursprünglich gebildete Amidokörper wiederum in andere Prodd. umgewandelt werden. Das Fehlen oder doch nur spurenweise Auftreten aromatischer Amidoss. (Tyrosin u. Phenylalanin) in manchen Keimpflanzen ist nur so zu erklären, da die hydrolytische Spaltung der Eiweifsstoffe unmöglich ohne B. von aromatischen Amidoss. als Zwischenprodd. verlaufen kann. Eine Stütze für diese Auffassung bilden auch die vom Vf. über das Auftreten des *Arginins* in den Keimpflanzen gemachten Beobachtungen. Diese Base konnte in beträchtlicher Quantität aus den Keimpflanzen der gelben Lupine, der Weifstanne, der Fichte und der Kiefer, in geringerer Menge in wenigen anderen Pflanzen, gar nicht in der weifsen und blauen Lupine und der Wicke nachgewiesen werden, obwohl in den Samen aller Lupinenarten die Eiweifssubsanz, das Conglutin, nach HEDIN reichliche Mengen Arginin bei der Spaltung mit Salzs. lieferte. Dazu kommt, dafs in anderen Fällen aus jüngeren Keimpflanzen Basen isoliert werden konnten, welche in einem späteren Entwicklungsstadium dieselben nicht mehr enthielten. Vf. ist der schon früher ausgesprochenen Ansicht, dafs die beim Zerfall der Eiweifsstoffe und Peptone gebildeten Stickstoffverbb. in den Keimpflanzen zum grofsen Teil bald weiter zerfallen, und dafs ein dabei entstehender stickstoffhaltiger Rest zur synthetischen B. von Asparagin und Glutamin verwendet wird, worin der Grund für die starke Anhäufung dieser beiden Amide in manchen Pflanzen zu suchen ist. Zur Stütze dieser Ansicht führt Vf. neue Beobachtungen an, so die ungleiche Verteilung der Basen in den einzelnen Organen der Pflanzen, die für eine Umwandlung während der Stoffwanderung spricht. Diese Verhältnisse sind in einigen Fällen quantitativ untersucht worden, in denen nachgewiesen werden konnte, dafs sich thatsächlich Asparagin oder Glutamin im Verlaufe der Entw. aus anderen Basen gebildet hatte. Auf Kosten welcher Stickstoffverbb. dies geschieht, läfst sich zur Zeit noch nicht angeben, um so weniger, als noch nicht entfernt alle in den Keimpflanzen enthaltenen Stickstoffverbb. bekannt sind, keinesfalls unterliegen aber Albumosen u.

Peptone einer solchen Umwandlung. Der Zweck der vorwiegenden Asparagin- und Glutaminbildung dürfte aber darin liegen, dafs diese Basen in erster Linie als Material für die Regeneration der Eiweifsbildung in den Pflanzen in Betracht kommen, was durch Verss. von HANSTEEN (Ber. d. botan. Ges. **1896**. 362) bekräftigt wird. Diese Auffassung harmoniert im wesentlichen mit der von O. LOEW vertretenen. Hiernach stellt sich der ganze Vorgang der Zers. der Eiweifsstoffe, wie sie in den Keimpflanzen stattfindet, als im grofsen und ganzen analog mit dem im Tierkörper beobachteten Zerfall der Eiweifsstoffe dar: Hydrolytische Spaltung in Albumosen und Peptone, Amidoss. der Fettss., aromatische Amidosäuren und basische Stickstoffverbb. Auch in einigen anderen Punkten sind solche Analogien zwischen dem Eiweifszerfall der Pflanze und des Tieres zu konstatieren. (Chem.-Ztg. **21**. 625—28. 7/8.) MEYER.

O. Loew, *Über die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie.* Die von OVERTON (Z. physik. Ch. **22**. 189; C. **97**. I. 734) gemachten Angaben über das Verhalten des Protoplasmas gegen gewisse Stoffe stehen zum Teil im Widerspruch gegen Beobachtungen des Vf.'s u. sind zum anderen Teil nicht neu. Amidoss. dienen als Nährstoffe der Zellen u. müssen demnach von der Zelle resorbiert werden. Gleiches gilt für die Kohlehydrate. Die Tröpfchen, die sich bei Behandlung von gerbstoffhaltigen Spirogyren mit Caffeïn bilden, bestehen, wie BOKORNY u. LOEW gezeigt haben, nicht aus gerbsaurem Caffeïn, was daraus hervorgeht, dafs sie in verd. Ammoniak nicht l. sind. Die bei Behandlung der gerbstoffhaltigen Zellen mit verd. Ammoniak entstehenden Tröpfchen hält OVERTON fälschlich für gerbsaures Ammoniak. Diese Tröpfchen rühren von einer Rk. des labilen aktiven Protoplasmas mit dem Caffeïn oder mit dem Ammoniak her. Die Annahme der Existenz eines labilen aktiven Eiweifses, welches mit Basen leicht reagiert, wird von BOKORNY und LOEW schon seit langer Zeit verteidigt; der in Rk. tretende Eiweifskörper ist aber kein Bestandteil des Protoplasmas, sondern ein Reservestoff. (Chem.-Ztg. **21**. 667. 25/8. Tokio.) BODLÄNDER.

Piero Giacosa, *Der Hämoglobingehalt des Blutes in grofsen Höhen.* Die Verss. wurden an Menschen und Tieren ausgeführt, teils auf der Alpe Lavez, die 2450 m hoch im Thal von Gressoney gelegen ist, teils auf höheren Punkten, so dem Monte Rosa-Gipfel (4632 m) ausgeführt. Es wurden wesentliche, von der Höhe des Ortes unabhängige Schwankungen im Hämoglobingehalte beobachtet und festgestellt, dafs nur bei längerem Aufenthalte auf Höhen von der des Pic du Midi (2800 m) und gröfseren Höhen der Hämoglobingehalt des Blutes vermehrt wird, während niedere Höhen oder ein kurzer Aufenthalt auf gröfseren Höhen nicht von Einflufs auf den Hämoglobingehalt sind.

Zu den Hämoglobinbestimmungen wurde ein modifizierter kolorimetrischer Apparat benutzt, bezüglich dessen Beschreibung und Abbildung auf das Original verwiesen wird. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 326—42. 28/8. [3/4.].) SIEGFRIED.

E. Biernacki, *Weitere Beobachtungen über die spontane Blutsedimentierung.* Frühere Verss. des Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 179) haben ergeben, dafs die Sedimentierung der roten Blutkörperchen im Oxalatblute viel rascher als im defibrinierten erfolgt. Da die Geschwindigkeit der Blutsedimentierung häufig von D. der roten Blutkörperchen und des Plasmas unabhängig ist, und die Blutzellen nach vollständiger Sedimentierung bei mkr. Unters. kleiner als im frischen Blute erscheinen, ist anzunehmen, dafs bei der Blutsedimentierung Plasma aus den Blutzellen austritt. Bei den jetzigen Verss. war im menschlichen Oxalatblute die Sedimentierung häufig schon nach einer Stunde vollendet, in welcher Zeit beim defibrinierten Blute meist noch keine Sedimentierung zu beobachten ist. Die Sedimentierungsgeschwindigkeit ist in den verschiedenen Blutarten sehr verschieden, so ist sie in stark hydrämischen

Blutarten mit geringer Blutkörperchenzahl mehr als doppelt so grofs als im normalen, in Blutarten mit übergrofser Blutkörperchenzahl ist sie gegen normal verringert. Die Sedimentierung geschieht bei gleichem Blutvolum in höheren, engeren Cylindern langsamer als in weiten, niedrigen. Sie verläuft bei 0—2° R. viel langsamer und bei 25—35° R. rascher als bei 13—15° R. Im allgemeinen geschah die Sedimentierung von Zinkoxyd und Lycopodium in derselben Weise wie die der roten Blutkörperchen; jedoch war der Einflufs der Temperatur auf die Sedimentierungsgeschwindigkeit kein so grofser u. ein regelmäfsiger, so dafs der Sedimentierungsvorgang der roten Blutkörperchen nicht als ein mechanischer wie beim Lycopodium u. Zinkoxyd anzusehen ist. Die Geschwindigkeit der Blutsedimentierung nimmt bei steigendem Fibrinogengehalt zu, bei fallendem ab.

Das Sedimentvolum im normalen Oxalatblute beträgt 52—56%. Je langsamer die Sedimentierung geschieht, desto gröfser ist das Sedimentvolum; es ist daher um so gröfser, je fibrinogenreicher das Blut ist. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 368—98. 28/8. [9/6.] Warschau. Labor. d. med. diagnostischen Klinik.) SIEGFRIED.

Otto Folin, *Zur Kenntnis des sogenannten tierischen Gummis.* Auf Veranlassung von Hammarsten wurde versucht, nach LANDWEHR's Vorschrift (Ztschr. physiol. Chemie **8**. 165; C. **84**. 331) das tierische Gummi aus Submaxillardrüsen vom Rinde darzustellen. Die Angaben LANDWEHR's konnten fast durchgängig nicht bestätigt werden. Nach Erhitzen der Speicheldrüsen im PAPIN'schen Topfe reagiert das Prod. regelmäfsig sauer, während LANDWEHR angiebt, es durch Essigs. zu neutralisieren. Wird der durch Eisenchlorid und Calciumcarbonat erhaltene Nd. nach LANDWEHR in 25%iger Salzs. gel. und mit A. versetzt, so wird eine Substanz ausgefällt, die noch 2% Eisen u. ca. 10% Stickstoff enthält. Ebenso liefs sich aus dem reinen Mucin kein Gummi darstellen, es werden stets stickstoffreiche Substanzen erhalten, die als Mucinalbumose angesehen werden. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 347—62. 28/8. [20/5.] Upsala.) SIEGFRIED.

F. Framm, *Untersuchungen über die spezifische Drehung des β-Glutins.* Das β-Glutin — als solches wird der durch Hydratiation seines Gelatinierungsvermögens beraubter Leim bezeichnet — wurde durch Erhitzen von Leimlsgg. in Druckflaschen, Filtrieren und Fällen mit A. dargestellt. Die so erhaltenen Prodd. besafsen verschiedenen Aschegehalt u. verschiedenes Drehungsvermögen. Es wurde beobachtet: Keine Birotation, ein Sinken des Drehungsvermögens mit steigender Verdünnung u. durch Zusatz von A., eine Herabsetzung des Drehungsvermögens durch die Ggw. von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium und der Alkalinitrate, u. zwar ungefähr entsprechend ihren Molelulargewichten. Keine oder sehr geringe Herabsetzung durch die Ggw. von Natrium-, Kalium-, Ammoniumsulfat. Äquimolekulare Lsgg. von Bromkalium setzten stärker als die von Chlorkalium u. schwächer als die von Jodkalium herab. Die Herabsetzung der spezifischen Drehung durch Salze erfolgt sofort und ist keine bleibende, da sie verschwindet, wenn die Salze entfernt werden. Ebenso vermindern das Drehungsvermögen die SS., u. zwar in äquimolekularen Lsgg. die Salzs. am stärksten, dann folgen Schwefels., Essigs. u. Phosphors. Bei gleichem Chlorgehalte bewirken die Salzs. ebenso wie ihre Salze eine annähernd gleichmäfsige Verminderung der spezifischen Drehung. Ammoniak und weit stärker Natronlauge, am stärksten Kalilauge, setzen das Drehungsvermögen ebenfalls herab. Diese Herabsetzung durch Säuren und Basen ist keine bleibende, da sie durch Neutralisation aufgehoben wird.

Der Einflufs der Salze auf das Drehungsvermögen des β-Glutins ist nicht durch Ionenwirkung zu erklären, da die Chloride, Bromide und Jodide das Drehungsvermögen stark, die Sulfate es nicht herabsetzen. (PFLÜGER's Arch. **68**. 144—67. 23/8. Rostock. Institut f. Pharmak. und physiol. Chemie.) SIEGFRIED.

Carl Th. Mörner, *Studien über den Schwefelsäuregehalt in der Knochenasche.* Weiske (H. 7. 446) hat nachgewiesen, dafs die natürliche Knochensubstanz von Säugetieren, Vögeln und Fischen keine Schwefels. enthält, dafs aber die Knochenasche mehr oder weniger reich an Sulfaten ist. Er glaubt, dafs diese Schwefels. beim Einächern aus dem Collagen durch Oxydation entsteht. Vf. zeigt, dafs ein Teil der Schwefels. der Knochenasche durch die Benutzung von Leuchtgas zu erklären ist. Diejenige Schwefelsäuremenge, welche bei Anwendung von Spiritusbrennern in der Knochenasche gefunden wird, ist nicht durch Oxydation entstanden, denn sie ist gleich derjenigen, welche sich in den unter Sauerstoffabschlufs gerösteten Knochen vorfindet. Sie rührt daher jedenfalls von dem Gehalte der Knochen an Chondroitinschwefels. her. Durch Rösten der Knochen im geschlossenen Gefäfse bei starker Glühhitze wird die Schwefels. teilweise oder ganz reduziert. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 311—20. 28/8. [28/4.] Upsala.) Siegfried.

Franz Düring, *Über den Mineralstoffgehalt der Vogelknochen.* Nach den Verss. von E. Hiller (Landw. Ver.-Stat. **31**. 319) enthalten die Vogelknochen weniger Mineralstoffe als die Säugetierknochen. Trotzdem geben die Lehrbücher für physiologische Chemie entweder einen gleichen oder höheren Aschegehalt für die Vogelknochen an. Auf Veranlassung von H. Weiske, unter dem auch die früheren Verss. von Hiller ausgeführt waren, hat Vf. neue Aschebestimmungen in den Knochen verschiedener Vögel gemacht und bestätigt die Befunde Hiller's. Der Gehalt des Vogelskelettes an Mineralbestandteilen bleibt stets unter 66%, der von Neumeister (Lehrb. der physiol. Chem. **1895**. 51) für die fett- und wasserfreien Knochen überhaupt angenommenen Prozentzahl. Die Röhrenknochen enthalten im allgemeinen mehr Mineralstoffe als die platten Knochen (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 321—25. 28/8. [1/5.] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) Siegfried.

Huppert, *Über die Alkaptonsäuren.* In allen Fällen von Alkaptonurie ist die Ggw. von Homogentisins. im Harne nachgewiesen worden, nur Kirk hat an ihrer Stelle die Uroleucins. gefunden. Vf. zeigt, dafs rohe Alkaptons. von Kirk Homogentisins. enthält. Somit bildet der von Kirk beschriebene Fall keine Ausnahme. Aus den Mutterlaugen des homogentisinsauren Bleies, das nach Wolkow u. Baumann (Ztschr. physiol. Ch. **15**. 246; C. **91**. I. 981) zur Isolierung der Homogentisins. dargestellt war, liefs sich durch Zusatz von Bleiessig in der Hitze beim Abkühlen noch weiter homogentisinsaures Blei gewinnen. In geringerer Menge als die Homogentisins. enthielt die rohe Alkaptons. Uroleucins. — Vf. hat früher die Uroleucins. für eine Trioxyphenylpropions. gehalten, findet aber jetzt, dafs die Uroleucins. nicht dieselbe Rk. mit Millon's Reagens wie die Galluss. giebt. Letztere giebt in der Kälte sogleich einen flokigen, ziegelroten Nd., während sowohl die Homogentisins. als die Uroleucins. mit Millon's Reagens zunächst in der Kälte einen citronengelben Nd. liefern, der beim Stehen orange, beim Erhitzen ziegelrot wird. Diese übereinstimmende Rk. beider SS. liefs vermuten, dafs sowohl die Uroleucins. wie die Homogentisins. zwei Hydroxylgruppen im Kerne enthielten, dafs somit die *Uroleucins.* eine *Dioxyphenylmilchsäure* sei, während die Homogentisins. bekanntlich Dioxyphenylessigs. ist. Diese Vermutung konnte Vf. dadurch bestätigen, dafs er durch Methylierung beider SS. und Oxydation der Prodd. bis zur Überführung der Seitenkette in die Carboxylgruppe dieselbe S. von dem F. 116° erhielt. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 412—16. 28/8. [15/6.].) Siegfried.

Ernst Edw. Sundwik, *Xanthinstoffe aus Harnsäure.* Vf. hat auf folgende Weise versucht, Xanthinkörper aus Harns. darzustellen. Zu 40 g Harns. und etwas W. wurden nach und nach 80 g Natriumhydrat in W. gel. zugegeben und bis zum Volum von ca. 1 l mit W. aufgefüllt. Nach Zusatz von 100 g Chlf. wurde 36 Stdn.

gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure stark sauer gemacht, filtriert und das Filtrat in bekannter Weise mit ammoniakalischer Silberlsg. auf Xanthinbasen verarbeitet. Es wurden so zwei Basen erhalten, die im Verhalten ihrer Reaktionen und ihren Silberverbb. dem Xanthin und Hypoxanthin glichen. Auch die Analysen der Silberverbb. gaben annähernde Werte. Vf. stellt die Bestätigung der Befunde in Aussicht. (Ztschr. physiol. Ch. **23.** 476—82. 28/8. [28/6.] Helsingfors. Physiologisch.-chem. Inst.) .SIEGFRIED.

P. Solomin, *Zur Kenntnis der Kynurensäure.* Die Verss. am Hunde lehren, dafs die Ausscheidung der Harns. und Kynurens. schwankt, dafs jedoch nicht, wie vielfach angenommen wird, die Kynurens. die Harns. vertritt. Verfütterung von Isatin steigerte nicht die Ausscheidung der Kynurens., die bekanntlich eine Oxychinolincarbons. ist. Ebensowenig vermehrte Verfütterung von 2 g Tyrosin den Kynurensäuregehalt des Hundes. Wurde bei Menschen, Kaninchen u. Hunden, welche keine Kynurens. ausschieden, Kynurens. subkutan injiziert, so erschien sie zum Teil im Harne unverändert wieder. Dieser Teil war beim Hunde am gröfsten. Per os genommene Kynurens. wird vom Menschen vollständig, vom Kaninchen und Hund zum gröfseren Teil zerstört. (Ztschr. physiol. Ch. **23.** 497—504. 28/8. [6/7.] Berlin. Chem. Abtlg. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Jul. Stoklasa, *Zur Kenntnis des Phosphors in der Frauen- und Kuhmilch.* Referent u. WITTMAACK (Ztschr. physiol. Ch. **22.** 567; C. **97.** I. 503) haben gezeigt, dafs die Frauenmilch 1,1—1,3 g Nucleon im Liter enthält, dafs somit 41,5 °/₀ des Gesamtphosphors als Nucleonphosphor in der Frauenmilch vorkommen. Da 1 l Frauenmilch 0,47 g Phosphor als P_2O_5 berechnet enthält, und davon 0,195 g auf Nucleon-P_2O_5 kommen, während die 10,3 g Caseïn 0,16 g P_2O_5 enthalten, beträgt Nucleon- plus Caseïn-P_2O_5 0,355 g. Sonach besteht nach Referent der Phosphor der Frauenmilch fast nur aus Caseïn- u. Nucleonphosphor, ist also organischer Phosphor. Vf. zeigt nun, dafs die Frauenmilch wesentlich gröfsere Mengen Lecithin enthält, als bisher angenommen wurde, u. zwar in einem Liter 1,70—1,86 g = 0,153 g Lecithin-P_2O_5. Die Kuhmilch enthält nur 1,039 g Lecithin. Hiernach bestände der Phosphor der Frauenmilch lediglich aus organischem Phosphor, u. zwar aus Caseïn-, Nucleon- u. Lecithinphosphor (Summa Caseïn-P_2O_5 : 0,16 + Nucleon-P_2O_5 : 0,195 + Lecithin-P_2O_5 : 0,153 = 0,508 g P_2O_5 im Liter Frauenmilch. Ref.). Vf. schreibt ebenso wie Referent (l. c.) der organischen Form des Phosphors der Frauenmilch eine wesentliche physiologische Bedeutung zu. — Ferner teilt Vf. mit, dafs die Phosphorfleischs. im Pflanzenorganismus stark verbreitet ist, und dafs derselben eine wichtige Aufgabe bei den Lebensprozessen, insbesondere während der Keimperiode u. Blüte, zuzumessen ist. (Ztschr. physiol. Ch. **23.** 343—46. 28/8. [17/5.] Prag. Böhm. techn. Hochschule.) SIEGFRIED.

P. Grützner, *Die Caseïnausfällung, ein einfaches Mittel, um die Acidität von Säuren zu bestimmen.* Diejenige Menge Milch, welche erforderlich ist, um mit gleichem Volum äquivalenter Lsgg. von SS. eine flockige Caseïnfällung zu erzeugen, ist ein Mafsstab für die Avidität der SS. So waren bei Anwendung von 10 ccm $^1/_{20}$ normaler Säurelsgg. erforderlich: für Essigs. 1,5 ccm, Phosphors. ($^1/_3$ H_3PO_4) 2,5 ccm, Milchs. 4,7 ccm, Oxals. 5,7 ccm, Schwefels. 6,7 ccm, Salpeters. 7,0 ccm, Salzs. 8,0 ccm Milch. Nur die Milchs. erweist sich stärker, als die Phosphors., und die drei gechlorten Essigss. erfordern trotz ihrer verschiedenen Avidität die gleichen Mengen Milch. (PFLÜGER's Arch. **68.** 168—75. 23/8. Tübingen.) SIEGFRIED.

Austin Flint, *Über Stercorin.* BONDZYNSKI und HUMNICKI (Ztschr. physiol. Ch. **22.** 396; C. **97.** I. 180) haben als neuen Bestandteil der menschlichen Fäces das *Koprosterin*, ein Reduktionsprod. des Cholestearins, beschrieben. Vf. verweist auf

seine Mitteilung (American Journal of the Medical-Science **1862**) und spätere Publikationen, in denen das Stercorin beschrieben wird, mit dem das Koprosterin identisch ist. Schon Vf. hat seiner Zeit nachgewiesen, daſs dieses Stercorin aus dem Cholestearin beim Durchgang durch den Darmkanal entsteht. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 363—67. 28/8. [3/6.] New-York. Physiol. Lab. d. Bellevue Hospital Medical College.) SIEGFRIED.

Albert Mathews, *Zur Chemie der Spermatozoen.* KOSSEL (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 176; C. **96**. II. 102) hat nachgewiesen, daſs Protamine nicht nur in den Spermatozoen des Lachses, sondern auch in denen anderer Salmoniden und des Störs vorkommen. Vf. hat Sperma eines wirbellosen Tieres, des Seeigels, Arbacia auf das Vorhandensein von nukleïnsaurem Protamin untersucht. Durch Ausziehen des feingepulverten, unter A. gehärteten Spermas nach KOSSEL's Methode mit 1—2%iger Schwefels. u. Fällen mit der vierfachen Menge A. wurde ein feiner, flockiger Nd. erhalten, im Durchschnitt 11% des Spermas. Diese Substanz giebt die Biuretrk., mit MILLON's Reagens eine tiefrote Färbung. Die neutrale wss. Lsg. wird gefällt durch: Ferrocyankalium, Kaliumdichromat, Natriumpikrat, alkalisches oder neutrales Natriumwolframat und Jod-Jodkalium. Die ammoniakalische Lsg. fällt Syntonin und WITTE's Pepton. Durch weitere Reinigung wurde eine Substanz erhalten, die dem Histon ähnlich ist, sich aber von diesem durch die Nichtfällbarkeit durch Ammoniak unterscheidet. Dieses *Arbacin* unterscheidet sich vom Protamin durch die Zus. Das Sulfat enthielt 15,9% N. — Durch Ausziehen der mit verd. Schwefels. behandelten Spermatozoen mit 0,1—0,05%igem Ammoniak und Fällen des filtrierten Auszuges mit A. u. Salzs. wurde eine *Nukleïnsäure* mit 9,64% P und 15,24% N erhalten, Werte, die der Salmonukleïnsäure MIESHER's entsprechen. Wahrscheinlich ist in den Spermatozoenköpfen nukleïnsaures Arbacin vorhanden.

Ferner wurde das Sperma vom Hering untersucht. Die Köpfe der Spermatozoen sind unl. in W. und Ammoniak, lösen sich, namentlich nach voraufgegangener Behandlung mit Schwefels., in 5—10%iger Natronlauge. Sie geben die Biuretrk., nicht aber die MILLON'sche, sind schwefelfrei und demnach eiweiſsfrei. Sie bestehen nach ihrer Zus. aus nukleïnsaurem *Clupeïn*, das von KOSSEL (Sitzungsber. der Ges. z. Beförderung der ges. Naturw. Marburg. Juli) als Bestandteil dieser Spermatozoen nachgewiesen ist. — Im Sperma des Ebers und Stiers war kein Protamin nachweisbar. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 399—401. 28/8. [10/6.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFR.

W. v. Moraczewski, *Die Mineralbestandteile der menschlichen Organe.* Die Abhandlung bringt eine groſse Reihe von Analysen der Mineralbestandteile der Organe, bezüglich deren Werte auf das Original verwiesen wird. Im allgemeinen läuft die Chlor- oder Phosphormenge dem Stickstoffgehalte parallel. Nur im Gehirne geht der Phosphorgehalt dem Chlorgehalte parallel, in den anderen Organen ergänzen sich beide, einem höheren Phosphorgehalt entspricht ein niedrigerer Chlorgehalt. Bei anämischen Leichen trat eine Anhäufung des Chlors u. eine Verarmung an Phosphor und Calcium hervor, parallel damit geht ein höherer Wassergehalt der Organe. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 483—96. [28/8.] 29/6. Zürich. Chem. Labor. d. med. Klinik v. Eichhorst.) SIEGFRIED.

A. Lockhart Gillespie, *Einige Beobachtungen über die Chemie des Inhaltes des Verdauungskanales unter verschiedenen Bedingungen; und über den Einfluſs von Bakterien in demselben.* Der Darminhalt vom Hund und Kalb reagiert durchaus sauer infolge der Ggw. organischer SS., die durch Mikroorganismen gebildet sind, von Salzs., die an Eiweiſskörper gebunden ist, und saurer Salze. Der Speisebrei wird beim Eintritt in das Duodenum infolge Resorption von W. viel konz. u. säurereicher. Es wächst jetzt der Gehalt von anorganischen Chloriden infolge der Neu-

tralisation der Salzs. durch Natriumcarbonat. Es finden sich im Darmkanal zwei als Antogonisten auftretende Klassen von Bakterien, von denen die eine S. bildet, die andere Gelatine verflüssigt u. alkal. Rk. hervorruft. Während die erstere Klasse Milchs. bildet, wird von der zweiten Ammoniak erzeugt, u. es entsteht so ein für die Entw. beider Bakterienklassen sehr günstiges Salz. Die säurebildende Klasse ist gegen die Magensaftsalzs. viel widerstandsfähiger als die andere Klasse. Letztere ist deshalb bei geringer Acidität des Mageninhaltes, also auch bei reichlicher Eiweißnahrung, vermehrt. Die Antiseptica verhalten sich verschieden gegen die beiden Klassen von Bakterien, so scheint Salol stärker die gelatineverflüssigende Klasse, Calomel mehr die säurebildende zu zerstören. — Trypsin ist auch bei Ggw. organischer SS. im stande, Eiweiß zu zersetzen. (Proc. Royal Soc. London **72**. 4—11. [17/6.*].) SIEGFRIED.

H. Chr. Geelmuyden, *Über Aceton als Stoffwechselprodukt.* Das Auftreten von Aceton im Harne bei der Acetonurie hat noch keine Erklärung gefunden, obwohl im allgemeinen angenommen wird, daß es ein Spaltungsprod. von Organeiweiß ist. — I. Kann das Aceton im Organismus umgesetzt werden? Wenn der normale Organismus im stande ist, Aceton zu zerstören, so wäre die Acetonurie in der geschädigten Fähigkeit des Organismus, das Aceton zu spalten und zu oxydieren, begründet. Kaninchen und Hunden wurden im Hungerzustande und bei gleichzeitiger Fütterung Aceton subkutan eingespritzt und auch in den Magen gebracht, u. sowohl der Harn als auch die Exspirationsluft quantitativ auf Aceton untersucht. In allen Fällen wurde im Verlaufe mehrerer Tage Aceton ausgeschieden, und zwar die größte Menge in der Exspirationsluft. Niemals wurde die ganze Menge des eingespritzten Acetons wieder gefunden. Schon sehr kleine Mengen Aceton (0,01—0,02 g) riefen Acetonurie hervor. Die hungernden und die gefütterten Tiere schieden gleiche Prozente des injizierten Acetons aus, letztere jedoch mehr im Harne, da bei ihnen die Harnmenge größer als bei den Hungertieren ist. Die Verss. zeigen also, daß dem Organismus die Fähigkeit zukommt, Aceton zu zerstören. Die Ursache der Acetonurie ist nach Vf. nicht in einer mangelhaften Zers. von im Körper gebildeten Aceton zu suchen, sondern in einer Stoffwechselveränderung, welche eine größere B. von Aceton als unter normalen Verhältnissen verursacht.

II. Die alimentäre Acetonurie. Bei gesunden Menschen trat bei absolutem Hunger oder bei Nahrung mit großem Fettgehalte eine bedeutende Acetonurie ein. Vor allem scheint das Fett, Nahrungs- und Körperfett, die Quelle des Acetons zu sein. Stets wurde Aceton im Harne gefunden, wenn die Nahrung arm an Kohlehydraten war, wenn sie davon nicht wenigstens 100—200 g enthielt. Reichliche Ernährung mit Kohlehydraten brachte durch Fettgenuß hervorgerufene Acetonurie schnell zum Verschwinden. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 431—75. 28/8. [23/6.] Christiania. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

N. Zuntz, *Über den Stoffverbrauch des Hundes bei Muskelarbeit.* Der Gaswechsel des Hundes ist beim ruhigen Stehen um 41% gegenüber dem Werte beim Liegen erhöht, während er beim Menschen bei bequemer Körperhaltung nur um wenige Prozente gesteigert ist. Für die durch Heben des eigenen Körpers bei mäßiger Steigerung geleistete mechan. Arbeit ist der Stoffverbrauch bei den verschiedenen Arten u. Individuen nahezu gleich. Hierbei werden ca. 33% der aufgewendeten Energie in mechan. Arbeit umgesetzt. Dieser Nutzeffekt ist bei Zugarbeit etwas geringer u. nimmt mit wachsender Größe der Arbeit ab. Für die Horizontalbewegung wird um so mehr Energie aufgewendet, je kleiner das Tier ist. (PFLÜGER's Arch. **68**. 191—211. 8/9. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.) SIEGFRIED.

Johannes Frentzel, *Ein Beitrag zur Frage nach der Quelle der Muskelkraft.* Hündinnen mußten auf dem Tretrade eine genau meßbare Arbeit verrichten, und

zwar teils im Hungerzustande, teils bei Fettnahrung. In allen Fällen war die Stickstoffausscheidung vermehrt, aber bei weitem nicht in dem Grade, daſs die für die Arbeitsleistung erforderliche Energie (unter der Annahme der Ausnutzung von 33%) von Eiweiſs geliefert sein konnte. Es war also als Quelle der Muskelkraft zu recht wesentlichem Anteile stickstofffreies Material verwendet worden, und zwar Körper-, bezw. Nahrungsfett, da die gereichte Nahrung keine Kohlenhydrate enthielt, und der Körper infolge des voraufgegangenen Hungerns glykogenarm war. (PFLÜGER's Arch. **68**. 212—21. 8/9. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.) SIEGFRIED.

M. Cremer, *Über Fettbildung aus Eiweiſs bei der Katze.* PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **51**. 320; C. **92**. I. 175 u. 176) bestreitet die von PETTENKOFER u. VOIT auf Grund von Respirationsverss aufgestellte Behauptung, daſs aus dem zerfallenden Eiweiſse im Organismus Fett entstehe. Gegen PFLÜGER sprechen schon neuere Verss. von E. VOIT (Münch. med. Wchschr. **92**. 460), die durch die vom Vf. ausgeführten bestätigt werden. Ein Kater, der zuerst längere Zeit gehungert hatte, dann mit Fleisch gefüttert war und schlieſslich wieder gehungert hatte, wurde acht Tage mit täglich 450 g Fleisch im Respirationsapparate gefüttert. Im Mittel wurden pro Tag 13,0 g N im Harn und Kot ausgeschieden, Kohlenstoff im Harn 7,5, im Kot 1,4, durch die Lunge 25,4 in Summa 34,3 g. Da der Fleisch-C, aus Gesamt-N-Ausscheidung berechnet, 41,6 g beträgt, sind täglich 7,3 C aus Eiweiſs gebildet und im Körper zurückgehalten worden. In dieser Periode waren somit 58 g Gesamt-C angesetzt worden, das würde 130 g Glykogen entsprechen. Da diese Glykogenmenge von dem 3,7 kg schweren Tiere nicht angesetzt sein kann, muſs aus dem angesetzten Kohlenstoff Fett gebildet sein. Bei Verss. an Katzen wurde ebenfalls eine Fettbildung aus Fleisch konstatiert. (Münch. med. Wchschr. **97**. [6/7.*] München. Ges. f. Morphologie und Physiologie.) SIEGFRIED.

E. Pflüger, *Neue Versuche zur Begründung der Lehre von der Entstehung des Fettes aus Eiweiſs.* Die bekannten Verss. von VOIT u. PETTENKOFER (Z. Biolog. **5**; LIEBIG's Ann. Suppl. **2**. 52 u. 361) beweisen nicht, wie Vff. glauben, die B. von Fett aus Eiweiſs, da die der Berechnung zu Grunde gelegten Zahlen für die Elementarzusammensetzung des Fleisches falsch sind. PETTENKOFER und VOIT nehmen für den Kohlenstoffgehalt des Fleisches einen viel zu hohen Wert an; wird der richtige in ihre Rechnungen eingesetzt, so ergiebt sich, daſs kein Kohlenstoff vom Organismus bei den Fütterungsverss. zurückgehalten, u. somit die Annahme der Fettbildung aus Fleisch unbegründet ist. — Bei den neuen Verss. CREMER's (s. vorst. Ref.) mit Katzen haben die Versuchstiere übermäſsig groſse Fleischmengen erhalten, so daſs anzunehmen ist, daſs unverdaute Fleischreste im Darmtraktus zurückgeblieben sind. Solche Fleischreste fallen der Darmfäulnis anheim, die eine Desamidierung u. B. kohlenstoffreicherer Derivate des Eiweiſses bewirkt. So erklärt sich auch, daſs bei CREMER Kohlenstoff vom Körper zurückgehalten wurde, weil gleichzeitig Stickstoff zurückblieb, während in den Verss. PETTENKOFER's und VOIT's kein Kohlenstoff zurückgehalten wurde, da die N-Ausscheidung der N-Aufnahme gleichkam. Ferner macht CREMER die Annahme, daſs das Katzenfleisch dieselbe Zus. wie das verfütterte Kuhfleisch besitzt, während zur B. von Katzenfleisch möglicherweise eine Veränderung des Kuhfleisches unter Desamidierung nötig ist. Auch können sich die einzelnen Organe in der voraufgegangenen Hungerperiode der Versuchstiere in ihrer elementaren Zus. verändert haben, so daſs zum Wachstum derselben verhältnismäſsig mehr Kohlenstoff als Stickstoff gegenüber dem Verhältnis im Fleisch verbraucht wird.

Vf. verwahrt sich dagegen, behaupten zu wollen, daſs aus Eiweiſs im tierischen Körper kein Fett gebildet werde. Er behauptet nur, daſs der Nachweis hierfür bis jetzt noch nicht geführt sei. — Auch der Unters. E. VOIT's (Münch. med. Wchschr. **39**. 460) wirft Vf. die falsche Annahme von der Elementarzus. des Fleisches u. die

Möglichkeit, dafs der zurückgehaltene Kohlenstoff in anderen Verbb. als Fett aufgespeichert ist, vor. (PFLÜGER's Arch. **68**. 176—90. 23/8. Bonn. Physiologisches Lab.)

SIEGFRIED.

André, Riche., *Histologische und chemische Studie über die Wirkung von Antiseptica auf die Substanz der Muskeln.* (Schlufs von S. 670.) Die Einwirkungsart der Antiseptica auf die anatomischen Elemente, die sich durch die histologischen Veränderungen zu erkennen gab, sucht Vf. durch die Beeinflussung der chem. Bestandteile der Zellen zu erklären. Daraufhin bezügliche Verss., angestellt mit Eiweifslsg. und Fleischsaft, die mit den verschiedenen Antisepticis in Berührung gebracht wurden, zeigten, dafs die schweflige S. u. die Disulfite, namentlich diejenigen des Kalks, die normale Struktur des Fleisches verändern, und dafs die Muskelfasern schon bei gewöhnlicher Temperatur davon betroffen wird. Die löslichen Albuminoide verhalten sich nach dieser Einw. ganz anders, als vorher in wss. Lsg. Ihre Koagulation tritt früher und bei niedrigerer Temperatur ein. Während Hühnereiweifs beim Erhitzen mit W. erst bei 65° nach koagulierte, trat die Koagulation nach dem Behandeln der Lsg. mit SO_2 schon nach 5 Min. bei 50° ein. Mit Bors. behandelte Eiweifslsg. koagulierte bei 10 Min. langem Erwärmen bei 62°; Formaldehydzusatz verhinderte das Koagulieren zwischen 50—65° C. Fleischsaft verhielt sich ähnlich, doch war hier die Koagulation abhängiger, wie bei der Eiweifslsg., von der Konzentration der Disulfitlsg. Bei der Konservierung des Fleisches durch diese Mittel vollzieht sich die chem. Veränderung nur an der Oberfläche des Fleisches; je nach der Struktur der Fasern wird aber bisweilen die Konservierungsfl. mehr oder weniger tief in das Innere eindringen können. (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 197—201. 1/9.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Coreil, *Analyse eines gerösteten Kunstkaffees.* Die braunen Körner dieses Kaffees besitzen eine verschiedene Gröfse; der Geruch ist nicht unangenehm, hat aber nichts mit demjenigen von geröstetem Kaffee gemein. Der Geschmack ist matt und unangenehm. Die Form der Körner ist eine sehr unregelmäfsige; auch die Einfurchung und die innere Struktur lassen schon makroskopisch das Kunstprod. erkennen. D. ist schwerer wie W., in dem die Körner deshalb sofort untersinken. Beim Erh. in W. blähen sich die Körner stark auf und zerfallen schliefslich; die wenig gefärbte Fl. wird durch Jod gebläut, was auf die Ggw. von Amylaceen hinweist. Die chemische Analyse ergab folgende Zus.:

W.	Asche	(davon in W. l.,	unl.)	Caffeïn	Wss. Extrakt,	enth. Asche
8,55	2,05	(0,51	1,54)	0	14,17%	1,30.

Die Kaffeebohnen enthielten ferner unbestimmbare Mengen reduzierender Stoffe, Spuren von Dextrin und ferner Gummi. — Die mkr. Untersuchung liefs zahlreiche Stärkekörnchen von Getreide, Trümmer von Getreidespelzen, etwas Kartoffel- und Leguminosenstärke und andere pflanzliche Stoffe erkennen. Elemente von Kaffee oder Cichorie liefsen sich nicht wahrnehmen. Die Kaffeebohnen sind daher aus einer Mischung von Getreidemehl, Kleie und Kartoffelstärke hergestellt und frei von den Elementen, welche man im Kaffee aufzufinden pflegt. (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 106 bis 108. 1/8.)

PROSKAUER.

F. Filsinger, *Über Mehlschokoladen.* Als Zusatz zu den Mehlschokoladen verwendet man gewöhnlich Weizenmehl, manchmal auch Gerstenmehl oder endlich ein Gemisch von Weizen- u. Kartoffelmehl. Wenn der Mehlzusatz augenfällig deklariert wird, so ist derselbe vom nahrungsmittelchemischen Standpunkte aus nicht zu beanstanden. Spuren von Mehl können auch zufällig in die reine Schokolade ge-

langen, was bei der Beurteilung zu berücksichtigen ist. — Zum Nachweis und zur annähernden Schätzung des Mehlzusatzes bedient man sich des mikrochemischen Verf. Man entfettet die Schokolade durch Ä., befreit sie auf einem Filterchen aus stärkefreiem Papier vom Zucker durch k. W., erweicht den Rückstand mittels Glycerin u. beobachtet bei verschiedenen Vergröfserungen, ohne und mit Zusatz von J und KJ-Lsg. Selbstbereitete Gemische aus fein geschabter, reiner Schokolade und Mehl in verschiedenen Verhältnissen dienen als Vergleichsobjekte. Auf diese Weise läfst sich noch 0,01% Mehlgehalt unschwer erkennen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 273—74. 8/8. [15/7.] Dresden. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

F. Canzoneri, *Einige Beobachtungen über Olivenöle von Puglia.* Die Olivenöle jener Gegend besitzen oft einen bitteren und kratzenden Geschmack, welcher dem Geschmack ranziger Öle ähnlich ist, ohne ihm völlig zu gleichen. Der fehlerhafte Geschmack jener Öle verschwindet mit der Zeit. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, jenen Ölen ihren schlechten Geschmack zu nehmen u. den Grund desselben festzustellen, und es ist ihm in der That auch gelungen, die Öle zu verbessern. Über die Verbesserungsmethode will Vf. in einer späteren Mitteilung berichten. Aus jenen fehlerhaften Ölen isoliert Vf. aufser *Camphenen*, welche dem Olivenöl den charakteristischen Geruch verleihen, ein aromatisch-angenehm riechendes Öl, welches wohl *Eugenol* sein dürfte. Eugenol ist schon von SOBRERO durch trockene Dest. des Olivils, $C_{14}H_{18}O_5$, erhalten worden. Das Eugenol könnte am kratzenden Geschmack der fraglichen Öle schuld sein. Als Veranlassung des bitteren Geschmackes jener Öle sieht Vf. *Katechin (Brenzkatechin)*, *Gallussäure*, *Tannin* und eine neue Verb. an, deren Lsgg. sich mit NH_3 rot und mit Fe_2Cl_6 violett färben; alle diese Verbb. isoliert Vf. aus den schlecht schmeckenden Ölen. — Die meisten der fraglichen Öle, aber nicht alle, geben die Rk. BAUDOUIN, welche für charakteristisch gilt, als Nachweis des Sesamöles. Vf. überzeugte sich durch einen besonderen Vers. an altem Sesamöl, dafs die BAUDOUIN'sche Rk. bei Sesamöl selbst u. bei den Fettss. aus demselben ausbleiben kann. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 1—5. 18/8. [31/3.] Bari. Höhere Handelsschule.) FROMM.

G. Fabris und **O. Severini**, *Über die Zusammensetzung der italienischen Mehlsorten und Kriterien zu ihrer Charakterisierung im Handel.* Vff. untersuchen eine grofse Anzahl von Mehlsorten nach den von anderen Autoren gegebenen Methoden. Ein Mehl ist um so feiner, je reicher es an Stärke, je ärmer an Lignose und Asche ist, und je besser die Qualität des daraus zu isolierenden Glutins ist. Die einfachste Bestimmung, welche über den Wert der Mehle (Feinheit) Auskunft giebt, ist die Aschenbestimmung. Für italienische Mehlsorten giebt Vf. die folgenden Werte. Mehle erster Qualität sind solche, die bis 0,6% Asche, Mehle geringerer Qualität solche, die 0,6—1,0% Asche, Futtermehle solche, die über 1% Asche enthalten. (Ann. des Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 27—58. Mai. Rom.) FROMM.

Bernhard Fischer, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.) *Amerikanische Äpfelschnitten.* Nur eine Probe enthielt 0,0161% ZnO und wurde vom medizinischen Experten nicht beanstandet. — *Bier* gab zu keiner Beanstandung Veranlassung. — „*Fruchtwein*" enthielt 22 Volumproz. A. und nur 0,17% Glycerin. — *Branntwein* war mehrfach zu beanstanden, jedoch nicht wegen Verfälschung. — *Schokolade* zeigte Zusätze von Mehl und Kakaoschalen und von fremden Fetten, vermutlich Sesamöl. — *Fleisch* und *Wurst* war wegen Verdorbenheit und wegen zu hohen Gehaltes an Sulfiten zu verwerfen. Ein Zusatz von 0,1% SO_2 ist in Breslau zulässig. Künstliche Färbung von Würsten wurde als unzulässig erachtet. — *Brot, Mehl.* Bei Graubrot betrug der Wassergehalt 22,2—42,1%, bei Schwarzbrot 38,1—44,8%. Mehl zeigte beträchtliche

Mengen von Rostpilzen. — *Butter.* Zusätze von Margarine waren selten zu beobachten, übermäßsige Wässerung und zu hoher NaCl-Gehalt häufiger. Das ZEISS'sche Butterrefraktometer befriedigt Vf. nicht, er zieht vor, von allen Proben die REICHERT-MEISSL'sche Zahl nach der Modifikation des LEFFMANN-BEAM'schen Verfahrens von KARSCH (Chem.-Ztg. **20**. 607; C. **96**. II. 565) zu bestimmen und in Verdachtsfällen die übrigen Verff. der Butteranalyse durchzumachen. Mit vollem Recht wird darauf hingewiesen, daſs die alten Grenzwerte den gegenwärtigen Produktions- u. Fütterungsverhältnissen nicht mehr entsprechen. — *Margarine* war in keinem Falle zu beanstanden. — *Milch.* Es wird über die üblichen Verfälschungen berichtet. Als unterste Grenze für den Fettgehalt setzt Vf. jetzt 2,4°/₀ fest. Wie andere Beobachter vorher beurteilt Vf. das GERBER'sche Butyrometerverf. sehr günstig für Milch, weniger für die Fettbestimmung in Butter, wo dasselbe nur annähernd richtige Werte liefert. — *Rahm* war mit 0,6°/₀ Na_2CO_3 oder 0,75°/₀ $NaHCO_3$ konserviert worden. — *Schmalz* zeigte nur in vereinzelten Fällen Zusätze von Baumwollsamenöl. — *Wein.* Ausländische Weine beurteilt Vf. nach den im Ursprungslande geltenden Normen. Unter Medizinal-Ungarweinen möchte Vf. den Anforderungen des Arzneibuches gemäſs nur traubensüſse Weine verstanden wissen, verurteilt also Zuckerung vor oder nach der Gärung. Es erscheint wünschenswert, daſs an die Medizinalweine, die nicht in Apotheken feilgehalten werden, die Anforderungen des Arzneibuches zu stellen. (Rev. intern. falsific. **10**. 107—14. Juli. August. Breslau.) HEFELMANN.

A. Petermann, *Fälschungen in Belgien. Donauroggen* war derart mit Tilletia Caries verunreinigt, daſs derselbe nicht als anbauwürdig erschien. — *Hydromel* werden *Honigweine* genannt, die in Huy und in Gembloux bereitet werden, zum Teil unter Verwendung von Trockenbeeren.

Hydromel aus:	Alkohol. Volumproz.	Extrakt. Gramme in 100 ccm	Freie Säure als Weins. berechnet; Gramme in 100 ccm
Weiſsem Honig und Trockenbeeren . .	13,0	3,44	0,44
„ „	10,5	2,96	0,45
„ „	10,0	3,81	0,47
„ „	10,3	3,05	0,53
„ „	10,1	3,07	0,45
„ „	9,8	3,36	0,47
„ „	9,6	3,04	0,53
„ „	10,3	3,09	0,48
Heidehonig	12,5	6,21	0,41
Weiſsem Honig und Trockenbeeren . .	10,9	3,23	0,47
Hydromel aus Gembloux	12,5	7,19	0,75

Die Weins. wird dem Most künstlich zugesetzt, der Glyceringehalt ist sehr gering (0,1 g pro 100 ccm), die Asche beträgt 0,24°/₀. — Als *Fruchtweine* werden Prodd. von abnormer Zus. verkauft, die nur wenig Fruchtkörper enthalten und oft so stark gespritet sind, daſs sie den Likören zuzuzählen sind. Als *Speisefett* wird eine Art premier jus verkauft, die sich von der Margarine durch geringeren Wassergehalt u. durch das Fehlen von Milchbestandteilen u. Pflanzenölen unterscheidet. (Rev. intern. falsific. **10**. 114—15. Juli/August. Gembloux. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Julien Delaite und **Hyac. Lonay,** *Neue Theefälschung.* Das Fälschungsmittel bestand aus einem graublauen Pulver, in dem Indigokörnchen nachgewiesen werden konnten, dessen Hauptteil jedoch aus gelben, glänzenden Körnern bestand. Mit

dieser M. waren fremde Pflanzenblätter, deren botanischer Ursprung leider nicht festzustellen war, angefärbt, um die Farbe des grünen Thees nachzuahmen. Eine sorgfältige Auslese der fremden Blätter ergab einen Gehalt an diesen von 68%. (Rev. intern. falsific. **10.** 115—19. Juli/August.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos und **Harmens**, *Fälschungen in Holland. Kochsalz* war mit 6% Na_2SO_4 verfälscht. — Als *Zusatz für Puderkakao* wurde ein Präparat folgender Zus. angeboten: 18,66% Proteïn, 11,15% Fett, 50,34% N-freie Extraktivstoffe, darunter 14,72% Cellulose, 6,98% Asche u. 12,87% W. Der Ursprung dieses Prod. ist nicht angegeben. (Rev. intern. falsific. **10.** 120. Juli/August. Amsterdam.) HEFELMANN.

Fälschungen *verschiedener Art.* 1. *Theefälschungen.* Nach GUILDFORD L. SPENCER wird Thee mit Berliner Blau, Indigo, Curcuma gefärbt, mit Wasserblei u. Gips beschwert, mit $FeSO_4$, Eisenpulver, Sand u. Ziegelstaub vermischt, endlich mit Cachou, um den astringierenden Geschmack zu erhöhen. Dazu treten die bekannten Zusätze von erschöpftem Thee u. von fremden Blättern. In neuerer Zeit erfolgen namentlich von englischer Seite her Fälschungen mittels „lie tea", d. h. von gepulverten Theeabfällen. — 2. *Verdünnung des Weines.* In der Gironde wurden Weine mit 35 und 40% W. gestreckt. Das Syndikat der dortigen Weingutsbesitzer forderte Schadenersatz von den Fälschern wegen Schädigung des Rufes der Girondeweine, wurde jedoch mit der Klage von der Zivilkammer abgewiesen, unbeschadet der Freiheitsstrafen der Fälscher. — *Amerikanische Leinkuchen.* Nach CRISPO sind die echten amerikanischen Leinkuchen sehr rein und nährstoffreich. Im Mittel enthalten dieselben 40% Proteïn und 5—6% Fett. Diese Leinkuchen werden nach Vermahlen mit Reisabfällen häufig als Leinmehl verkauft oder durch Vermahlen mit skandinavischem Leinkuchen (mit 23% Proteïn) oder Hanfkuchen in ihrem Werte herabgesetzt. In *Erdnufskuchen* fand CRISPO Ricinussamen, welcher den Tod von Vieh herbeigeführt hatte. — *Fälschung ätherischer Öle durch Gurjumbalsam.* Mischt man nach HIRSCHSOHN 1 g $SnCl_2$, 3 ccm 95%ig. A. und 4—5 Tropfen des äther. Öles u. erhitzt zum Sd., so entsteht zunächst eine rote, später eine hellblaue Färbung bei Ggw. von Gurjumbalsam. — *Die Firnisse und die Alkoholsteuerhinterziehung.* Die Löslichkeit des A. in äther. Ölen, welche bei der Darst. von Lacken und Firnissen verwendet werden, u. die Unmöglichkeit der scharfen Bestimmung des A. in solchen Gemischen wird bei Steuerdefrauden benutzt. — *Verfälschter Tolubalsam.* Oldham Braithwaite erkannte das Prod. als reinen oder verd. Balsam von Myroxylon toluifera. — *Gegenwart von Pb in Kalilauge.* G. STRATTON fand in KOH-Lsg. (Brit. Pharm.) pro 100 ccm 4—66 mg Pb. — *Reispuder.* MURREL fand in zahlreichen Proben $CaCO_3$, MgO, ZnO, Bi_2O_3, Bleiweifs etc., in einigen Proben überhaupt keine Stärke. (Rev. intern. falsific. **10.** 120—22. Juli/August.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Dürre, E. F., Die Metalle und ihre Legierungen im Dienste der Heere und der Kriegsflotten. Übersicht der Haupteigenschaften, Darstellungswege u. Verwendungen metallischer Materialien, soweit solche zum Gebrauch in der Kriegstechnik zu Wasser und zu Lande geeignet befunden werden. Hannover 1897. gr. 8. mit 1 Tafel und 43 Abbildungen. Mark 8.

Encyclopédie Chimique, publiée sous la direction de FRÉMY. Tome IV: Analyse chimique: Methodes analytiques appliquées aux substances agricoles, par MÜNTZ. Paris 1897. gr. 8. 599 pg. av. figures. Mark 20,50.

Schlufs der Redaktion: den 20. Sept. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 15. 13. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Skey, *Laboratoriumsnotizen von Neu-Seeland.* Wenn man *Gold* in Cyankaliumlsg. u. eine kleine Platinelektrode in einer S. leitend verbindet, so findet eine Wasserstoffentwickelung statt. Taucht das Platin in eine alkal. Lsg., so entwickelt sich kein Wasserstoff, weil derselbe in der alkal. Lsg. durch den gel. Sauerstoff oxydiert wird. Ist Gold oder Silber in Kupfersulfat leitend mit Gold oder Silber in Cyankaliumlsg. verbunden, so scheidet sich Kupfer aus seiner Lsg. ab. — Verbindet man *Platin* oder *Gold* in einer durch eine Schicht Petroleum geschützten alkal. Gerbsäurelsg. mit Platin oder Gold in Essigs. oder Schwefels., so findet eine Wasserstoffentwickelung in der S. statt, bis die Gerbs. vollständig oxydiert ist. In dem ersten Fall wird Cyanwasserstoff zersetzt, in dem zweiten W. — *Platin* in Alkalien ist noch nach 3 Tagen gegen Platin in SS. positiv, und der Strom scheidet Gold aus der Goldchloridlsg. und Silber aus einer ammoniakalischen Lsg. aus. — Verbindet man Platin in ausgekochter alkal. konz. Kochsalzlsg. mit Platin in Salzs., so findet eine vorübergehende starke und eine bleibende schwache Ablenkung der Galvanometernadel statt. Die starke Ablenkung führt der Vf. auf Oxydation des Platins zurück, die bleibende schwache Ablenkung auf eine Verb. der kleinen Mengen Stickstoff u. Sauerstoff, die aus der Luft aufgenommen werden. — *Platin* in Kalilauge ist positiv gegen Platin in Ferrosulfatlsg. Schaltet man in den Stromkreis eine Lsg. von Goldchlorid mit Platinelektroden, so scheidet sich auf der mit dem Platin in Kalilauge verbundenen Elektrode etwas Gold ab. Der Vf. sucht, das dadurch zu erklären, dafs die chemische Rk. in der Alkalizelle intensiver ist als die in der Ferrosulfatzelle. — Zur Verb. der Lsgg. verwendet der Vf. Heberöhren, die mit erstarrter Gelatinelsg. gefüllt sind. Man kann die Leitung durch Zusatz von Kochsalz zur Gelatinelsg. verbessern. — Wenn man die *Pole eines isolierten galvanischen Elementes* mit Silberplatten von 6 Quadratzoll Oberfläche verbindet, die 1 Zoll von einander entfernt sich in Luft befindet, so findet ein Strom statt, „der durch ein ziemlich empfindliches Galvanometer nicht angezeigt wird.“ Leitet man den Strom mit Platinelektroden in eine Lsg. von Goldchlorid, so wird Gold auf dem mit dem positiven Pol verbundenen Platin in dünner Schicht abgeschieden. Die Wirkung wird beschleunigt, wenn der positve Pol aus Gold besteht. (?) (Chem. News **76**. 109. 3/4.) BODLÄNDER.

Elektrizität *direkt aus Kohle.* Es wird eine Zusammenstellung einiger dies Kapitel berührender Referate aus der Litteratur der letzten Jahrzehnte gegeben. Mit dem neuesten beginnend, wird das von WILLARD E. CASE in New-York gelegentlich eines Vortrags erwähnte BRADLEY'sche Element aus dem Jahre 1888 besprochen; sodann das ebendort angeführte Element von JACQUES. Von REED ist eine englische Patentschrift aufgefunden, welche unter Nr. 1027 vom 26. Febr. 1883 eine von ADOLF ASCHEREAU erfundene, mit JACQUES' Verf. identische Methode der Elektrizitätserzeugung beschreibt. — In einem brauchbaren Kohlenelemente ist die Kohle in ihrem Naturzustande, also beladen mit allen Aschenbestandteilen, als Anode ausgeschlossen. Die Herstellung aschenfreier, als Lösungselektroden für galvanische Elemente bestimmter Kohlenstoffkörper ist kostspielig, weshalb auf die Konstruktion von

Gaselementen zurückzukommen ist, in denen die bekannten Vergasungsprodd. unserer natürlichen Brennstoffe als wirksame Anodensubstanzen zu dienen haben. Es folgt die Beschreibung der hierher gehörigen Batterie von Mond und Langer, sowie der Gasbatteriekonstruktion von Paul Scharf, in welcher alle gas- und dampfförmigen Körper zu verwenden sein sollen, die je zu zweien durch ihre Rk. einen elektrischen Strom geben. (Schlufs folgt.) (Z. f. Elektrochemie 4. 129—36. 5/9.) Harpcke.

W. Nernst, *Demonstration einiger kapillarelektrischer Versuche.* Lippmann hat gezeigt, dafs die Kapillarspannung des Quecksilbers gegen Elektrolyte durch seine galvanische Polarisation bedingt wird. Wesentlich hierfür ist nach Helmholtz die Potentialdifferenz Quecksilber gegen Elektrolyt. Aus der logarithmischen Formel des Vf.'s ergiebt sich die Abhängigkeit der Kapillarspannung von der Konzentration der Merkuroionen. In der That lassen sich auf rein chemischem Wege durch Änderungen in der Konzentration der Merkuroionen einer Lsg. dieselben Erscheinungen zeigen, die Lippmann durch galvanische Polarisation des Quecksilbers erhalten hat. Der Vf. demonstriert einen einfachen App., durch welchen sich die Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen Elektrolyte bei Veränderungen von deren Gehalt an Merkuroionen leicht zeigen läfst. Bei kathodischer Ladung eines Kapillarelektrometers wird das in seiner Nähe befindliche gel. Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagen und dadurch dasselbe bewirkt, was eintritt, wenn man die Konzentration der Merkuroionen durch Zusatz von Cyankalium herabsetzt. Die Wirksamkeit der Tropfelektroden ist dahin zu deuten, dafs tropfendes Quecksilber sich je nach der Konzentration der Lsg., in der sich das Quecksilber befindet, an Merkuroionen durch Auflösung oder Niederschlagung dieser Ionen elektrisch ladet, dafs also die elektromotorische Kraft einer Tropfelektrode die einer Konzentrationskette ist. (Z. f. Elektrochemie. 4 29—31. [22/6.*].) Bodländer.

W. Borchers, *Über ein Kohlengaselement.* In seiner früheren Mitteilung über diesen Gegenstand hat der Vf. App. vorgeschlagen, bei denen das Kupferchlorürkohlenoxyd an der einen Elektrode von dem durch Oxydation entstandenen Kupferchlorid an der anderen Elektrode durch eine poröse Thonzelle getrennt war. Dieser ohne vorherige praktische Prüfung gemachte Vorschlag hat sich nach den Unterss. von Häussermann als undurchführbar erwiesen, weil eine Scheidung der Reaktionsprodd. durch Diaphragmen nicht möglich war. Bei neueren Versuchen wurde an die eine aus Kohle oder Platin bestehende Elektrode salzsaure Kupferchlorürlsg. gebracht. Von ihr getrennt war eine Suspension von Weldonschlamm im basischen Calciumchlorid; hier war ein Diaphragma verwendbar, weil das durch den Luftsauerstoff immer regenerierte Oxydationsmittel, das Mangansuperoxyd, ein fester Körper ist. Schaltet man grofse äufsere Widerstände ein, so steigt die elektromotorische Kraft des Elementes bis auf 0,61 Volt. Wenn statt der Kupferchlorürkohlenoxydlsgg. verd. Schwefels. angewandt wird, so findet an der in ihr befindlichen Elektrode Sauerstoffentwickelung statt, und es entsteht ein Strom, dessen Spannung mit dem äufseren Widerstande bis auf 0,34 Volt steigt. Das Kohlenoxyd wirkt also depolarisierend auf die Anode. Die Neutralisation der S. durch das Alkali bewirkt nur einen Strom von höchstens 0,035 Volt. Dafs der Strom nicht durch die Oxydation des Kupferchlorürs hervorgebracht ist, glaubt der Vf. dadurch zu beweisen, dafs bei Anwendung von Zinnchlorür, Manganchlorür, Mangansulfat u. Ferrosulfat nur elektromotorische Kräfte von höchstens 0,4, 0,175, 0,260 oder 0,080 Volt erzeugt wurden. Es wurde für die Versuche nicht reines Kohlenoxyd, sondern kohlensäurefreies Leuchtgas verwandt. Es entstanden nur geringe Mengen Kohlensäure, wohl aber entstand Oxals. die sich nach Ansicht des Vf.'s aus dem Kohlenoxyd gebildet hat. (Z. f. Elektrochemie 4. 42—54.) Bodländer.

L. Graetz, *Über ein elektrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleich-*

ströme zu verwandeln. Wenn man mit Anoden aus Aluminium einen Elektrolyten elektrolysiert, bei dem sich an der Anode Sauerstoff entwickelt, so findet eine aufserordentliche Schwächung des Stromes statt. Eine solche Schwächung findet nicht statt bei Verwendung des Aluminiums als Kathode. Jede Zelle mit Aluminiumanode hält einer bestimmten, mit der Stromdichte wachsenden elektromotorischen Kraft das Gleichgewicht, u. zwar bei sehr geringer Stromdichte einer elektromotorischen Kraft von 22 Volt, so dafs Ströme von geringerer Spannung überhaupt nicht durch die Zelle hindurchgehen. Die Ursache dieser Gegenkraft ist nicht die gewöhnliche Polarisation, da diese nur etwa 1 Volt beträgt, sondern eine dielektrische Polarisation, die dadurch bedingt ist, dafs eine Art Kondensatorwirkung zwischen Elektrode und Fl. besteht. Dieses Verhalten läfst sich benutzen, um einen Wechselstrom in Gleichstrom zu verwandeln. Schaltet man in den Stromkreis eines Wechseltromdynamos so viel Zellen mit je einer Aluminiumelektrode hintereinander ein, dafs die Summe der Übergangswiderstände gröfser ist als die Spannung des Wechselstromes, so werden die positiven Stromteile, in denen Aluminium Anode werden würde, gar nicht durchgelassen u. nur die negativen Stromteile werden gewonnen. Die zweiten Elektroden jeder Zelle dürfen nicht aus Aluminium, können aber aus jedem beliebigen anderen Material, z. B. Kohle, bestehen. Wenn man in demselben Stromkreis neben die erste Zellenreihe eine zweite schaltet, in der die Aluminiumelektroden gerade die entgegengesetzte Stellung besitzen, so gehen durch sie nur die Stromteile hindurch, die durch die erste Zellenreihe zurückgehalten wurden, und man erhält auf diese Weise die beiden Bestandteile des Wechselstromes als zwei Gleichströme, von denen jeder nur die halben Stromstärken führt. Bei geeigneter Anordnung von vier Zellenreihen kann man auch die beiden Stromteile durch denselben Draht nach derselben Richtung senden, so dafs der Wechselstrom vollständig in pulsierenden Gleichstrom verwandelt wird. Jedesmal, wenn der Strom durch eine Zelle hindurchgeht, wird durch eigentliche Polarisation etwa 1 Volt Spannung verloren; da die Spannung des durch die Zelle hindurchgehenden Stromes 25—30-mal so grofs ist, so arbeitet dieser elektrochemische Umwandler von Wechselstrom in Gleichstrom nur mit etwa 7% Energieverlust, wenn die Zellen genügend grofs sind. — Unabhängig vom Vf. haben die POLLAK'schen Akkumulatorenwerke ein auf gleichem Prinzip beruhendes Verf. zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom gefunden, das ihnen durch Patent geschützt ist. (Z. f. Elektrochemie **4**. 67—71.) BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Beobachtungen über die Spektren der Verbindungen.* Es sind die Linienspektren, die den Atomen der Elemente einer Verb. entsprechen, wohl von den Bandenspektren zu unterscheiden, die den Molekülen der Verbb. oder derjenigen Atomaggregate entsprechen, die beim Zerfall der Verbb. zunächst entstehen. In den von LECOQ DE BOISBAUDRAN mitgeteilten Spektren, die durch Erhitzung von Salzen erhalten wurden, sind die Linienspektren der Bestandteile der Salze mit den Bandenspektren der Salze selbst vermischt. Der Vf. hat früher (Bull. Soc. Chim. Paris **13**. 945; C. **95**. II. 462. 1055) die Methode mitgeteilt, nach der er durch Einschaltung von Batterien Leydener Flaschen elektrische Funken von starker Intensität erhielt, die, wenn sie zwischen Verbb. übergingen, deutliche Dissociationsspektren der Verbb. gaben. In diesen Spektren, welche meist reine Linienspektren sind, ist das Spektrum jedes in der Verb. enthaltenen Elementes in reiner Form enthalten. Gewisse Linien machen aber den Eindruck von Banden, da sie undeutlich und verbreitert sind. Es sind dies gerade die Hauptlinien der Metalle, die bei schwacher Kondensation am schärfsten hervortreten. Namentlich die Linien aus dem brechbareren Teil des Spektrums verbreitern sich bei starker Kondensation sehr. Die schwächeren Linien der Elemente werden erst deutlich, wenn man die Kondensation so weit steigert, dafs die Hauptlinien sich zu scheinbaren Banden verbreitern.

Das Dissociationsspektrum geschmolzener Verbb. ist im wesentlichen dem Spektrum der in fester Form angewandten Verbb. gleich; nur ist letzteres mehr durch Luftlinien verunreinigt. Bei steigender Kondensation und gleichbleibender Zus. der Probe oder bei steigendem Gehalt an einem Stoff in der Probe und gleichbleibender Kondensation beobachtet man, daſs gewisse Linien eines Elementes immer zuerst auftreten, während die übrigen Linien erst bei gröſserer Kondensation oder Konzentration sichtbar werden. Man kann auch aus der Beständigkeit gewisser Linien bei längerer Erhitzung einen Schluſs auf den Gehalt des Stoffes an einem bestimmten Bestandteil ziehen und z. B. den Silbergehalt von Bleiglanzproben oder den Phosphorgehalt von Hüttenprodd. annähernd schätzen. Gewisse Linien treten bei Unters. einer Probe nicht immer auf, sondern nur bei bestimmter Lage der Probe. So treten sehr scharfe Zinklinien intermittierend bei der Unters. von Bleiglanz oder Kupferkies auf, in denen die qualitative Analyse kaum Spuren des Metalls nachgewiesen hatte. Das intermittierende Auftreten deutet darauf, daſs kleine Partien Blende den Mineralien an einzelnen Stellen eingelagert waren. Ein geringer Gehalt eines Stoffes an einem bestimmten Element kann also dadurch erkannt werden, daſs sein Spektrum bleibend, aber auf einzelne Hauptlinien beschränkt ist, daſs seine Linien bei längerer Erhitzung verschwinden, oder daſs die Linien nicht bei jeder Lage der Probe zum Funken hervortreten. Die Unters. der Dissociationsspektren von Prodd. gestattet eine schnellere Erkennung ihrer Bestandteile. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 774 bis 478. 5/9.) Bodländer.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Alkalimetalle: Natrium, Lithium.* Durch elektrische Funken bei starker Kondensation wurde das Spektrum geschmolzener Salze der Alkalimetalle untersucht. Die Linien des Metalls ergaben sich nach Abzug der Linien der Metalloide. Unter den gewählten Versuchsbedingungen traten nur die Linien der Elemente und keine Banden in der Verb. auf. Bei Unters. der Carbonate erhält man nur das Spektrum des Metalls, da das Spektrum des Kohlenstoffs nur unter ganz besonderen Bedingungen auftritt. Die Dissociation der einzelnen Salze nimmt in folgender Reihenfolge ab: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfide, Sulfate, Phosphate, Carbonate und Fluoride. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 778—80. 5/9.) Bodländer.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Alkalimetalle: Kalium.* Nach der oben angegebenen Methode wurden die Dissociationspektren von Kalisalzen untersucht, u. daraus wurde das Spektrum des Kaliums abgeleitet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 780—82. 5/9.) Bodländer.

Victor Meyer u. **Ernst Saam**, *Über den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten.* Es war bisher bekannt, daſs im allgemeinen Fll. zeitlich regelmäſsig, Gase unregelmäſsig reagieren; Vff. haben nun eine Reihe von Rkk. in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt, die sich zwischen Gasen und Fll. abspielten, und dabei folgende Resultate erhalten: *Oxydation von* H *durch* $KMnO_4$. 1. Stark überschüssige 5%ige wss. $KMnO_4$-Lsg.; Temperatur 25°; kontinuierliches Durchmischen der Reagenzien (wie auch in den folgenden Fällen) mit Hilfe einer Schüttelmaschine; Resultat: Völlig regelmäſsige Abnahme des Gasvolums um 1 ccm pro 5 Minuten. — 2. $2^1/_2$%ige $KMnO_4$-Lsg. Dasselbe Ergebnis. — 3. $^1/_2$%ige Lsg. Abnahme: 0,5 ccm in 5 Minuten. — 4. $^1/_{10}$%ige Lsg. 1 ccm H wurde erst in 1 Stunde oxydiert. — *Oxydation von* CO *durch* $KMnO_4$. Abnahme in 5 Minuten: 2,4 ccm. — *Oxydation von Methan und seinen Homologen durch 5%ige* $KMnO_4$*-Lsg.* Während von Methan in 5 Minuten noch 0,3 ccm u. von Äthan 0,25 ccm oxydiert wurden, trat bei Propan und Isobutan selbst bei einstündigem Schütteln nur eine kaum merkliche Einw. ein; dagegen wurden Äthylen und Acetylen fast momentan verbrannt. — Die *Oxydation*

von H *durch* $AgNO_3$ *und* Ag_2O ist eine sehr langsame. Von 7,1 ccm H blieben bei Anwendung einer 30%igen $AgNO_3$-Lsg. nach 10 Stdn. noch 5, nach 17 Stdn. noch 3,5 ccm übrig; die Reduktion des Silbers ging bis zum Metall. Eine Aufschlämmung von stark überschüssigem Ag_2O brachte bei 17° in 16 Stdn. 2 ccm, in 48 Stdn. 5, in 56 Stdn. 7 und in 80 Stdn. 10 ccm H zum Verschwinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1935—40. 27/9. [24/7.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

R. Zaloziecki, *Versuche über die Diffusion von Fettsäuren* (Forts. von S. 691). Die wenigst günstigen Resultate ergaben sich bei Diffusionsverss. von alkoh. Fettsäurelsgg. zu alkoh. KOH-Lsg., wobei das Dichthalten der Pergamenthülle grofse Schwierigkeiten machte. Relativ befriedigende, aber keineswegs für die Praxis schon brauchbare Werte ergab folgende Versuchsanordnung: Dialysatorröhre, in 0,05 ccm geteilt, von 2 cm unterem Durchmesser, mit ca. 25 ccm 1%ig. Fettsäurelsg. in 90%ig. A. und 50 ccm $^1/_{10}$-N.-KOH-Lsg. im äufseren Gefäfs. Temperatur 16—18° C. Die Hebung betrug nach 24 Stdn. bei: Butterfettss. 2,00—2,175 ccm, Hammelfettss. 1,00—0,775—0,80 ccm, Cocosölfettss. 1,85—1,65—1,65 ccm, Schmalzfettss. 1,275—1,475 bis 1,325 ccm. Ähnliche Übereinstimmung zeigten Verss. über die Diffusion von wss. Seifenlsgg. verschiedener Fette zum W. Hierüber will Vf. weiteres berichten. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs die Resultate der Diffusion zwischen Fettsäurelsgg. u. A. bei Anwendung (für Fettss.) permeabler Membranen für die Schaffung einer analytischen Methode von nebengeordneter Bedeutung sind und den früheren Verff. nachstehen. Verss. über Diffusionsverseifung durch halbdurchlässige Membranen werden wahrscheinlich direkte Beziehungen zur Verseifungsgeschwindigkeit liefern. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4**. 229—32. 5/9.) Hefelmann.

A. Coehn, *Über elektrische Wanderung von Kolloiden.* Frei bewegliche, in einer Fl. gel. oder suspendierte Stoffe folgen der Richtkraft des elektrischen Stromes, wenn sie selbst elektrische Ladungen besitzen. Dies ist in erster Linie bei den Ionen der Fall, deren Bewegung unter der Richtung des Stromes sich z. B. beim Kaliumpermanganat leicht demonstrieren läfst. Aber auch reines W., das sich in einem durch eine Thonwand in zwei gleiche Teile geteilten U-Rohr befindet, bewegt sich zur negativen Elektrode. Es liegt das daran, dafs an der Grenzfläche zweier heterogener Stoffe, in diesem Falle des W. und der Kapillaren der Thonwand, nach Helmholtz eine elektrische Doppelschicht bildet, deren positive Ladung im W. liegt, da W. sich gegen alle Stoffe positiv ladet. Dagegen liegt die positive Ladung an der Berührungsstelle von Terpentinöl u. Glas am Glase u. Terpentinöl wird zur positiven Elektrode gezogen. Suspendierte Stoffe erhalten die der Ladung der Fl. entgegengesetzte Ladung, und deshalb werden suspendierte Stoffe in W. zur Anode, in Terpentinöl zur Kathode geführt. Kolloide wandern in W. wie suspendierte Stoffe zur Anode. Das gilt z. B. für Tannin, Karamel und Stärke. Auf der Wanderung des Tannins zur Anode beruht die Überlegenheit des elektrischen Gerbverfahrens. Jodstärke wandert ebenfalls zur Anode. Würde das freie Jod der wandernde Teil sein, so müfste an der Anode das Jod aus der blauen Schicht herauswandern, und diese selbst unverrückt stehen bleiben. Die aus Metallhydroxyden bestehenden Kolloide sind der Dissociation fähig. Das durch Elektrolyse mit Silberanoden vom Chlor ganz befreite kolloidale Eisenhydroxyd verhält sich anders, wie die der Dissociation unfähigen Kolloide. Es wandert eine dunklere Schicht zu der Anode, und eine heller gefärbte Schicht wandert schneller zur Kathode. Die hellere Schicht besteht nicht aus Eisenionen, da sie eine Pergamentmembran nicht durchdringt; sie besteht vielleicht aus kolloidalen Ionen. Es wird beabsichtigt, durch weitere Verss. die osmotische und die elektrische Kraft der Kolloide zu vergleichen. (Z. f. Elektrochemie **4**. 63—67.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Paul Sabatier, *Über die blaue Nitrosodisulfonsäure u. einige ihrer Salze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 782—91. 5/9. — C. **96.** II. 318. 334. 413. 571.) HESSE.

Heinrich Pauli, *Über „Nitrogurete“.* GROVE beschreibt im Jahre 1841 unter dem Namen „Nitrogurete“ eine Reihe von Metallstickstoffverbb., die er auf elektrolytischem Wege erhalten haben will. Er erhielt die Ndd. aus einer konz. Salmiaklsg. mittels einer Stromquelle von sechs Zellen seiner Konstruktion (Zn in HCl, Pt in HNO_3). Als Anoden dienten die resp. Metalle (Zn, Cd, Cu), als Kathoden ein Platindraht. Die Stromdichten waren vermutlich beträchtlich hoch. GROVE spricht die erhaltene Zinkverb. als Zinkammonium (analog dem Ammoniumamalgam) oder als Stickstoffzink an, das durch H aufgetrieben ist. Vf. wiederholte diese Verss. Zur Herstellung der Zinkverb. wurden einige Platten aus chemisch reinem Zn, die als Anoden dienen sollten, nach dem Verf. von LINDEMANN aus einem eisen- und manganhaltigen Vitriol hergestellt. Die Kathoden bestanden aus Pt. Als Gefäfs diente ein Akkumulatorentrog mit konz. Salmiaklsg., als Stromquellen einige Speicherzellen, zum Variieren der Intensität ein Manganinwiderstand nach FLEMING. Es ergab sich, dafs es sich in allen Fällen um einen Nd. von metallischem Zn handelte, dessen physikalische Beschaffenheit allerdings je nach der angewandten Stromdichte variierte. Ähnliches wurde von ASLANOGLOU und Vf. für die Kupfer- u. Silberndd. gefunden. Der Kupfernd. bestand aus Kupferoxydul und Kupfer, der Silbernd. zunächst aus Silberoxyd, sodann bei geringeren Stromdichten aus reinem, weifsglänzendem Silber. (Z. für Elektrochemie **4.** 137—39. 5/9. [Juli.] London. Davy-Faraday Res.-Lab.) HAEFCKE.

H. Le Chatelier, *Über die Verunreinigungen des Calciumcarbids des Handels.* Die Unters. des Calciumcarbids auf seine Verunreinigungen giebt interessante Aufschlüsse über die gegenseitige Affinität einiger Elemente bei 2000°. Nächst dem Ca und C sind Fe und Si am reichlichsten vorhanden. Das Fe, welches mit allen drei Elementen verbunden sein könnte, ist nur mit Si verbunden, und zwar als *Eisensilicid*, $SiFe_2$. — Das Silicium verbindet sich mit Ca und C, je nachdem das eine oder andere im Überschufs vorhanden ist. Ist überschüssiger Kohlenstoff vorhanden, so entsteht kryst. *Kohlenstoffsilicium*, hexagonale, blau gefärbte Blättchen. Ist Ca im Überschufs vorhanden, so bildet sich *Calciumsilicid*, welches in Form grauer, metallisch glänzender Körner in der ganzen M. verstreut ist. Man kann dasselbe durch Zersetzen des Carbids mit viel W., Abschlämmen u. Waschen des Rückstandes mit Essigs. isolieren. In diesem Fall existiert im Calciumcarbid weder Graphit, noch Kohlenstoffsilicium.

Es scheinen *zwei verschiedene Calciumsilicide* zu existieren. Das eine wird kaum durch HNO_3, dagegen leicht durch HCl angegriffen unter B. einer grauen, unl. Substanz, des Silicons von WÖHLER. Das andere, welches von HNO_3 u. Essigs. leicht angegriffen wird, giebt mit HCl einen weifsen Nd., welcher sich wie das Silicon in Kalilauge unter Entw. von H auflöst. Bei der Zers des Calciumcarbids erhält man häufig die weifse u. die gelbe Verb. zusammen. Die Analyse dieser Gemische führt zu einer Zus., welche zwischen den Formeln $Si_2O_4H_4$ und $Si_2O_3H_4$ liegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 793—94. 5/9.) HESSE.

Joseph Lesinsky und **Charles Gundlich**, *Über Thoriumverbindungen. Vorläufige Mitteilung.* I. Thoriumbromid. Zur Darst. von reinem Thoriumbromid, $ThBr_4 + 8H_2O$, wurde aus dem Nitrat mittels Ammoniak das Hydroxyd gefällt, letzteres mit h. W. ausgewaschen und in frisch destillierter Bromwasserstoffs. gel.

Die Lsg. wird im Vakuum im Dunkeln über Schwefels. eingedunstet. Grofse, weifse, hexagonale Prismen; sl. in A. und W. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser. Zur Krystallwasserbestimmung wurde die Substanz mit Bleisuperoxyd im trockenen Luftstrom erhitzt. — II. Thoriumjodid. Es gelang zwar, ein krystallisiertes Jodid zu erhalten; dasselbe scheidet aber an der Luft sofort Jod ab, so dafs es nicht analysiert werden konnte. (Z. anorg. Ch. **15**. 81—83. 17/8. [8/3.] New-York. College of Pharmacy.) MEYER.

H. Le Chatelier, *Über die Dissociation der Mennige.* Die Feststellung der Dissociation der Mennige hat für die Fabrikation derselben Wichtigkeit. Vf. fand beim Erhitzen von Mennige folgende Werte:

bei 445°	5 mm	bei 555°	183 mm
„ 500°	60 „	„ 636°	763 „

Hieraus ergiebt sich, dafs die Mennige in gewöhnlicher Luft unter einem Druck von 150 mm oberhalb 550° nicht entstehen kann. Die Oxydation verläuft am schnellsten bei 500°. — Um diese Resultate mit den Zustandsänderungen vergleichen zu können, wurde erst die Bildungstemperatur bestimmt. Für die allotropische Umwandlung ergab sich die Temperatur von 580°, für das Schmelzen 830°. Die Messungen konnten bis zum F. nicht ausgedehnt werden, weil durch den hohen Druck der App. zerbrechen würde. Vf. berechnet diesen Druck auf 30 Atmosphären. Das Verschwinden der fixen Dissociationstensionen beim F. konnte also nicht festgestellt werden. — Bei Temperaturen, welche höher als 630° und tiefer als 830° liegen, kann festes Bleioxyd beim Erhitzen in Sauerstoff unter Atmosphärendruck denselben nicht absorbieren, da die Dissociationstension der festen Mennige höher als 1 Atm. ist. Sobald aber das Bleioxyd geschmolzen ist, löst sich die entstehende Mennige auf und die Dissociationstension wird sich fast proportional der Verdünnung erniedrigen. Es bildet sich dann eine gewisse Menge, bis die Tension des fl. Gemisches eine Atmosphäre beträgt. Beim Abkühlen scheidet sich die Mennige im festen Zustande aus, nimmt plötzlich seine Tension von 30 Atm. an und zers. sich.

Der Punkt der allotropischen Umwandlung mufs einer plötzlichen Änderung der Richtung der Kurve der Dissociationstensionen entsprechen, bei höheren Temperaturen mufs das Gesetz des Anwachsens der Drucke plötzlich weniger schnell werden. Die Langsamkeit, mit welcher das Gleichgewicht sich einstellt, macht die Messungen ungenau, und die Versuchsfehler sind von derselben Gröfsenordnung, wie die zu beobachtende Erscheinung. Der bei 450° beobachtete Druck ist um die Hälfte kleiner, als der durch Extrapolation der bei hohen Temperaturen gemachten Messungen berechnete. Folglich würde bei niederen Temperaturen das Gesetz der Druckänderungen schneller sein, wie es die Theorie auch annimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 791—92. 5/9.) HESSE.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. VIII. Mitteilung. Über die Anderson'sche Reaktion von* **Fr. Fassbender**. Die sogen. ANDERSON'sche Rk. wird durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$Py_2H_2PtCl_6 = 2HCl + PtCl_4Py_2.$$

Diese Umwandlung findet statt, wenn man die wss. Lsg. des Platindoppelsalzes des Pyridins einige Stunden lang im Sd. erhält; es scheidet sich dann $PtCl_4Py$ als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver ab. Filtriert man vor Vollendung der Umwandlung ab, so scheidet die Fl. ein Zwischenprod. in goldgelben Blättchen ab. Diese Rk. ist nicht auf das Pyridin beschränkt, sondern wurde bei einer ganzen Reihe anderer organischer Basen analog oder in ähnlicher Weise beobachtet. Über

die Konstitution speziell der Pyridinverbb. hat sich BLOMSTRAND geäußert. Derselbe formuliert diese Rk. in Anlehnung an seine Theorie der Metallammoniakverbindungen folgendermaßen:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)HNClCl \\ (C_6H_5)HNClCl\end{matrix}>PtCl_2 = 2HCl + Pt\begin{matrix}Cl \\ N(C_5H_5)Cl \\ N(C_5H_5)Cl \\ Cl\end{matrix}$$

und faßt das Zwischenprod. als eine Doppelverb. auf, deren Komponenten den Ausgangskörper und das Endprod. darstellen.

Vf. geht nun davon aus, daß das Zwischenglied der ANDERSON'schen Rk. der Formel nach analog ist der bekannten NH_3-Verb. $\left[Pt^{NH_3}_{Cl_5}\right]K$; ersetzt man in derselben NH_3 durch Pyridin und Kalium durch H-Pyridin, so gelangt man zu der Formel dieses Zwischengliedes. Es konnte nun thatsächlich durch Darst. von Salzen der allgemeinen Form:

$$\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]R \; (R = K, Na, Rb, Cs \text{ etc.})$$

erwiesen werden, daß in dem letzteren sich ein Pyridinmolekül als Basis eines Salzes vorfindet, während das zweite in ähnlicher Bindung enthalten ist, wie NH_3 in den Metallammoniakverbb. Diese Auffassung des Zwischenprod. als Pyridinsalz eines Säureradikales $\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]$ konnte noch dadurch befestigt werden, daß durch die Einw. von HCl auf das Endprod. $PtPy_2Cl_4$ in glatter Rk. das Pyridinsalz der Platinchlorwasserstoffsäure entstand:

$$Pt^{Cl_4}_{Py_2} + 2HCl = [PtCl_6](HPy)_2.$$

Diese Rk. entspricht der bei den Metallammoniakverbb. wiederholt beobachteten, nach welcher durch Einw. von HCl Ammoniakmoleküle herausgenommen werden unter gleichzeitiger Änderung der Funktion eines vorher als Ion wirkenden Säureradikals. Ebenso wie aus dem Endprod. erhält man auch aus dem Zwischenprod. durch HCl Pyridinchloroplatinat:

$$\left(Pt^{Cl_5}_{Py}\right)\cdot HPy + HCl = [PtCl_6](HPy)_2.$$

COSSA hat gezeigt, daß die ANDERSON'sche Rk. beim Chloroplatinit des Pyridins analog verläuft, wie beim Platinat. Die Übertragung der angedeuten Verss. auf diese Reihe (Platoreihe) führte die Vff. zu einer Reihe von Salzen, die alle als Säureradikal den Komplex $\left[Pt^{Cl_3}_{Py}\right]$ enthalten. Die einfachen Beziehungen dieser Verbb. zu den vom vierwertigen Platin sich ableitenden ergeben sich daraus, daß sie durch Addition von Cl glatt in die letzteren übergeführt werden:

$$\left(Pt^{Py}_{Cl_3}\right)K + Cl_2 = \left(Pt^{Cl_5}_{Py}\right)K.$$

Experimenteller Teil. I. Über pentachlorpyridinplatinsaure Salze. (Derivate des ANDERSON'schen Zwischenprod.) *Pentachlorpyridinplatinsaures Pyridin*, $\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]HPy$, wurde dargestellt durch kurzes Erhitzen (nicht Kochen) der wss. Lsg. des Pyridinplatinchlorids. Zur Darst. der Alkalisalze ist es nicht vorteilhaft, direkt mit Alkalilauge zu behandeln, da das frei werdende Pyridin mit den Alkalisalzen sofort unter B. des ANDERSON'schen Endprod. reagiert. Man verhindert daher die

weitere Einw. des Pyridins durch Überführung desselben in das Jodid der quaternären Base, indem man Jodmethyl (das Zehnfache der berechneten Menge) in absol. alkoh. Lsg. zugiebt und dann das Alkali in wenig W. gel. zutropfen läfst. *Pentachloropyridinplatinsaures Kalium*, $\left[Pt\frac{Cl_5}{Py}\right]K$, auf diese Weise dargestellt, bildet, aus W. umkrystallisiert, rosettenartig angeordnete dünne Blättchen. Das Studium der Leitfähigkeit des K-Salzes ergab, dafs dieselbe bei einer Verdünnung von 1000 l μ = 120,6 ergab, während die für die Leitfähigkeit von Verbb. mit einem einwertigen negativen Ion bei dieser Verdünnung sonst beobachteten Zahlen zwischen 96 und 110 liegen. Wie Vf. nachweist, erklärt sich der höhere Wert daraus, dafs in wss. Lsg. mit der Zeit eine Spaltung des komplexen Salzes unter Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt, durch welche die Lsg. sauer wird. *Pentachloropyridinplatinsaures Rubidium*, $\left[Pt\frac{Cl_5}{Py}\right]Rb$. Hellgelbe Blättchen, vertikale Spaltbarkeit, hohe Doppelbrechung, wahrscheinlich rhombisch. μ_{1024} = 118,8. Als Funktion der Zeit steigt μ in derselben Weise, wie beim K-Salz. — *Pentachloropyridinplatinsaures Cäsium*, $\left[Pt\frac{Cl_5}{Py}\right]Cs$. Weniger l., als das Rb-Salz. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, hohe Doppelbrechung. μ_{1024} = 116,6. — Das Na- u. Li-Salz konnten nicht auf gleiche Weise erhalten werden, wie die angeführten Alkalisalze, da dieselben in A. l. sind und in der Lsg. weiter zers. werden. Man erhält sie aber durch doppelte Umsetzung des K-Salzes mit Na- u. Lithiumplatinchlorid in konz. Lsg. Das *pentachloropyridinplatinsaure Natrium* ist sll. in W. und bildet orangefarbene, glänzende rhombische Nadeln. Dasselbe Aussehen hat das *pentachloropyridinplatinsaure Lithium*. Beide Salze waren zu hygroskopisch, um mit Erfolg analysiert werden zu können.

II. Über trichloropyridinplatosaure Salze. Durch Erwärmen des Pyridinplatochlorids hat Cossa ein in orangegelben Nadeln krystallisierendes Prod. erhalten, welches das Analogon des bei der Anderson'schen Rk. in der Platireihe erhaltenen Zwischenprod. darstellt, also $\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]HPy$ ist. Diese Verb. wurde von den Vff. nicht isoliert, sondern es wurde gleich das K-Salz dargestellt, indem durch Erhitzen von Kaliumplatochlorid mit salzsaurem Pyridin zunächst ein Gemisch von Kalium- und Pyridinsalz gewonnen wurde, welches in derselben Weise wie oben mittels Jodmethyl und Kali in das reine *trichloropyridinplatosaure Kalium*, $\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]K$, übergeführt wurde. Büschelförmig angeordnete Nadeln mit starker Doppelbrechung. Die Werte der Leitfähigkeiten sind hier normal (μ_{1024} = 98,6), trotzdem spielen sich auch hier, wie die Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Zeit zeigt, in der Lsg. hydrolytische Vorgänge ab. — *Trichloropyridinplatosaures Rubidium*, $\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]Rb$. Das K-Salz wurde mit H-Platinchlorid versetzt, das gebildete K-Platinchlorid mit A. abgeschieden u. das Filtrat, welches die freie S. $\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]H$ enthält, mit RbCl behandelt. Orangefarbene, seidenglänzende Nadeln, hohe Doppelbrechung, wahrscheinlich rhombisch. — *Trichloropyridinplatosaures Cäsium*, in derselben Weise erhalten, wie das Rb-Salz. Orangefarbene, glänzende Nadeln.

III. Über die zweite Phase der Anderson'schen Reaktion und die Umkehrung dieser Reaktion. In Übereinstimmung mit der über die Konstitution der besprochenen Verbb. entwickelten Anschauungen wurde festgestellt, dafs die Salze der Pentachloropyridinplatins. durch Einw. von Pyridin in *Tetrachlordipyridinplatin*, $\left(Pt\frac{Py_2}{Cl_4}\right)$, das Endprodukt der Anderson'schen Rk., übergehen. Durch

Einw. von Piperidin wurde die Verb. $\left[Pt \begin{matrix} Cl_4 \\ Py \\ Pip \end{matrix}\right]$ erhalten. Analog führt Pyridin das trichloropyridinplatosaure Kalium in *Dichlordipyridinplatin*, $Pt^{Cl_2}_{Py_2}$, über; auch die Verb. $Pt \begin{matrix} Cl_2 \\ Py \\ Pip \end{matrix}$ wurde erhalten.

Die Überführung des Endprod. der ANDERSON'schen Rk. in Pyridinchloroplatinat ist schon oben besprochen worden u. wird durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr bei 180° ausgeführt. (Z. anorg. Ch. **15**. 123—42. 17/8. [2/6.] Zürich. Univ.-Lab.) MEYER.

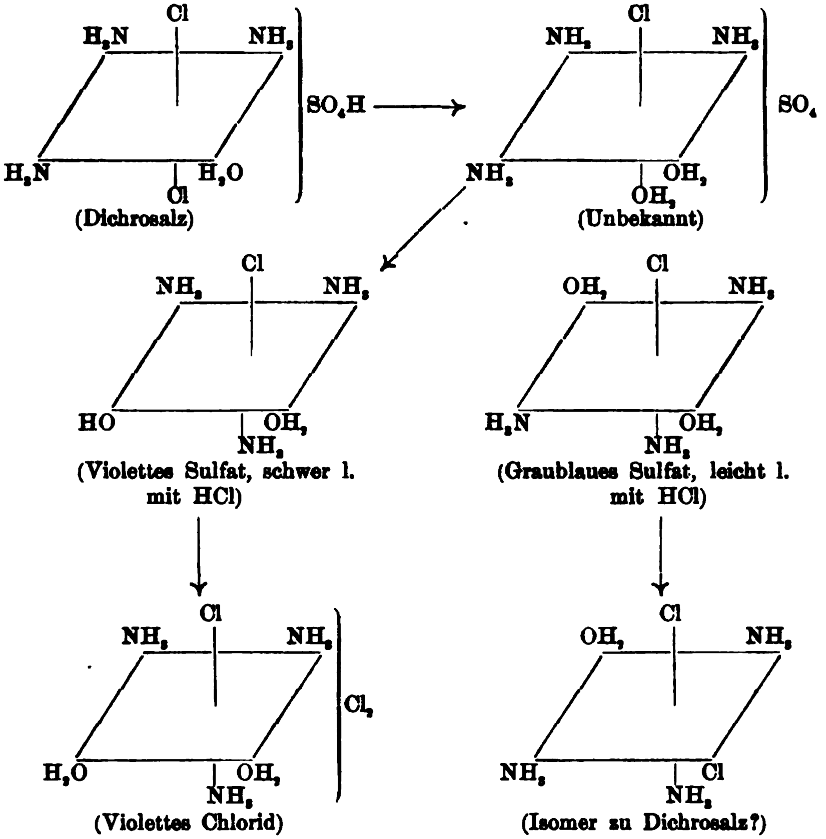
Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IX. Mitteilung: Über Triammin- und Diamminkobaltisalze.* Vf. zeigt zunächst an der Hand der Litteratur, dafs die weniger als vier Ammoniakmoleküle enthaltenden Kobaltammoniaksalze, abgesehen von den tetranitrodiamminkobaltsauren Salzen, noch wenig untersucht sind, dafs man aber gerade bei diesen eine gröfsere Anzahl von Isomerien erwarten darf, da man mit abnehmendem Ammoniakgehalt eine Steigerung der Isomeriefälle konstatieren kann.

Triamminkobaltisalze. Verfasser hat früher dem Dichloroaquotriamminkobaltichlorid (Dichrochlorid) die Formel eines 1,6-Dichloroaquotriamminchlorids, $\left[Co \begin{matrix} Cl_2 \\ H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right]Cl$, gegeben. Die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigten diese Auffassung. Nunmehr führt Vf. den Beweis auf chemischem Wege. Analog dem sauren 1,6-Dichlorotetramminsulfat, $\left[Co \begin{matrix} Cl_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]SO_4H$, konnte aus Dichloroaquotriamminchlorid ein *saures Dichloroaquotriamminkobaltisulfat*, $[Co(NH_3)_3 \cdot H_2O \cdot Cl_2]SO_4H$, direkt mit H_2SO_4 gewonnen werden. Dasselbe bildet ein graugrünes, krystallinisches Pulver, in W. ll. mit grüner Farbe, die sofort in indigblau umschlägt, während sich ein violetter Nd. abscheidet (s. weiter unten). Beim langsamen Eindunsten erhält man gut ausgebildete, prismatische, fast schwarze, dichroitische Krystalle des sauren Sulfats. Die Lsg. scheidet mit $AgNO_3$ in der Kälte kein Chlor ab, sondern bildet das Silbersalz, $[Co(NH_3)_3 \cdot H_2O \cdot Cl_2]SO_4Ag$, als graugrünes Pulver, welches sich unter W. unter Abscheidung von AgCl zersetzt.

Mit Salpeters. erhält man aus der k. gesättigten Lsg. des Chlorids das *Dichloroaquotriamminkobaltnitrat*, $[Co(NH_3)_3 \cdot H_2O \cdot Cl_2]NO_3$, als graugrünen, krystallinischen Nd. — Löst man das Disulfat in W. und fällt, sobald der Farbenumschlag in blau eingetreten ist, mit A., so erhält man *blaugraues Chloroaquotriamminkobaltisulfat*, $[Co(NH_3)_3 \cdot (H_2O)_2Cl]SO_4$. Dasselbe löst sich in W. indigblau; die Lsg. scheidet mit HCl *Dichloroaquotriamminkobaltichlorid*, $[Co(NH_3)_3 \cdot H_2O \cdot Cl_2]Cl$, ab. Das aus dem blaugrauen Sulfat durch Verreiben mit konz. HCl erhaltene *graue Dichloroaquotriamminkobaltichlorid* ist mit dem sogen. Dichrokobaltchlorid gleich zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von ihm durch die Färbung in Substanz und Lsg., sowie durch die Färbung des Nitrates. — Die Zers. des Disulfates durch W. entspricht dem in der Tetramminreihe beobachteten Vorgange; nur ist das dort entstehende Chloroaquotetramminsulfat nahezu unl., während das Triamminsulfat in W. l. ist. Aber auch in der Triamminreihe erhält man ein in W. unl. *violettes Chloroaquotriamminkobaltisulfat*, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]SO_4$, ein Isomeres, des l., wenn man die wss., mit einigen Tropfen H_2SO_4 angesäuerte Lsg. des Disulfates einige Stunden stehen läfst; es scheidet sich in glänzenden, violetten Krystallen ab. Dieses violette Sulfat läfst sich durch Verreiben mit konz. HCl in ein entsprechendes Chlorid, *Chlorodiaquotriamminkobaltichlorid*, $[Co(NH_3)_3 \cdot (H_2O)_2Cl]Cl_2$, überführen, ein dunkelviolettes, krystallinisches Pulver.

Aus dem Dichloroaquotriamminkobaltchlorid erhält man durch Ausfällung des Chlors mittels Silbersulfat das *Sulfatodiaquotriamminkobaltisulfat*, $[Co(NH_3)_3 \cdot (H_2O)_2 \cdot SO_4]_2SO_4$ + aq., ein unl., rotviolettes Salz.

Vf. diskutiert an der Hand der in der Tetramminreihe gemachten Erfahrungen die neuen in der Triamminreihe beobachteten Isomerien und kommt zu folgenden Oktaederformeln für die Triamminverbb.:

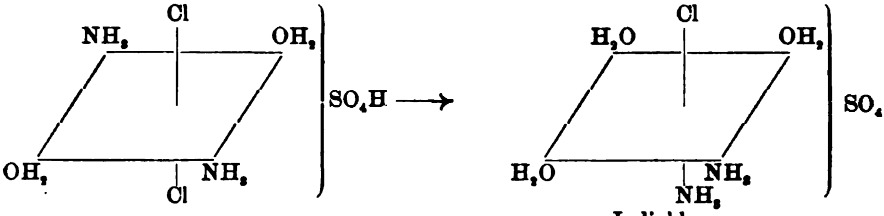


Eine den geschilderten Umwandlungen nahe stehende Beobachtung hat sich aus Folgendem ergeben: Es wurde nach Jörgensen Dichloroaquotriamminkobaltichlorid mit Oxals. in das indigblaue Oxalochlorotriamminkobalt, $CO\begin{matrix}C_2O_4\\Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}$ + $^1/_2$aq., übergeführt. Aus diesem wurde mit $AgNO_3$ das *Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat*, $[Co(NH_3)_3 \cdot C_2O_4 \cdot (H_2O)_2]NO_3$ gewonnen. Karmoisinrote Krystalle; aus Wasser umkrystallisiert. In k. W. wenig l. Durch Kochen mit konz. HCl erhält man aus diesem ein violettes, unlösliches *Chlorooxaloaquotriamminkobalt*, $[Co(NH_3)_3 \cdot C_2O_4 \cdot H_2O \cdot Cl]$, ein feines Pulver; dieses steht dem indigblauen Salz von Jörgensen in seiner Zus. jedenfalls sehr nahe, ist vielleicht isomer mit ihm. — Mit Natriumnitrit und Essigs. bildet sich aus dem Oxalodiaquotriamminnitrat ein *Nitrooxalotriamminkobalt*, $Co(NH_3)_3C_2O_4 \cdot NO_2$, fettglänzende, ziegelrote Schuppen. — Diamminkobaltireihe. Auch in dieser Reihe konnten ähnliche Umwandlungen nachgewiesen

werden. Dieselbe war durch das elektrolytische Leitungsvermögen ihrer Verbb. als 1,6-Dichloroaquodiamminkobaltreihe charakterisiert worden. Vf. erbringt nunmehr den chemischen Beweis für diese Auffassung. Auch hier konnte das den Verbb. der Tetrammin- und der Triamminreihe entsprechende charakteristische saure Sulfat erhalten werden. Das *Dichlorodiaquodiamminkobaltidisulfat*, $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2 \cdot Cl_2]SO_4H$, entsteht aus Tetranitritodiamminkobaltikalium (über dessen Darst. siehe im Original) durch Umsetzung mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und HCl als grünes Pulver oder in schön ausgebildeten, glänzenden, malachitgrünen Nadeln. Mit konz. HNO_3 erhält man daraus *Dichlorodiaquodiamminkobaltinitrat*, $[Co(NH_3)_2 \cdot Cl_2 \cdot (H_2O)_2]NO_3$, ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver. Konz. HCl führt das Disulfat in *Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid*, $[Co(NH_3)_2 \cdot Cl_2 \cdot (H_2O)_2]Cl$, über, ein malachitgrünes, krystallinisches Pulver in W. mit grüner Farbe l. Läfst man die wss. Lsg. des Disulfats langsam im Vakuum verdunsten, so erhält man ein dunkelindigblaues, krystallisierendes Salz, das *Chlorotriaquodiamminkobaltisulfat*, $[Co(NH_3)_2 \cdot Cl(H_2O)_3]SO_4$ + aq.

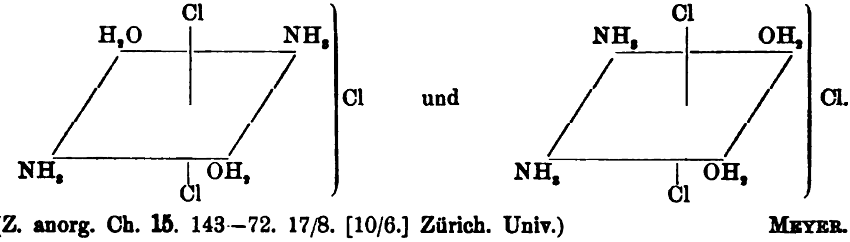
Dieses Salz scheint identisch zu sein mit demjenigen, welches man erhält, wenn man die Lsg. des Disulfats, sobald sie blau geworden ist, mit A. fällt. Verreibt man dieses blaue Salz mit konz. HCl, so bildet sich ein *Isomeres Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid*, $[Co(NH_3)_2 \cdot Cl_2(H_2O)_2]Cl$, ein grünes Pulver, welches sich in W. mit blauer Farbe l.

Für die beiden Sulfate nimmt Vf. folgende sterische Formeln an:



Indigblau

Die aus den beiden Sulfaten entstehenden isomeren Chloride werden am besten ausgedrückt durch die Raumformeln:



(Z. anorg. Ch. **15**. 143—72. 17/8. [10/6.] Zürich. Univ.) Meyer.

Organische Chemie.

W. v. Miller, *Über Synthese von organischen Säuren.* Gelegentlich von Verss. zur *Elektrosynthese* mit Hilfe von Oxyss. hatte sich ergeben, dafs Gemische von deren Salzen mit Salzen der Fettss. gute Resultate ergaben. Es wurde daher die Elektrolyse anderer Säuregemische geprüft. So ergab ein Gemisch von Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumacetat bei der Elektrolyse Buttersäureester. In analoger Weise entstanden Valerian-, Isovalerian-, Capron- und Isobutylessigsäureester. Bei Anwen-

dung von Kaliumäthylmalonat an Stelle von Kaliumäthylsuccinat waren die Ausbeuten schlechter. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Essigsäureester mit dem zu $^1/_3$ verseiften Tricarballylsäureester entstand hauptsächlich Äthylbernsteinsäureester. Daraus geht hervor, daſs bei der Verseifung des Tricarballylsäureesters durch 1 Mol. alkoh. Kali vorwiegend der asymmetrische Diester entsteht, der in folgender Weise reagiert:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOK \end{array} + KCOO-CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_3 \end{array}$$

Daneben entsteht eine kleine Menge Crotonsäureester, dessen B. dadurch zu erklären ist, daſs neben dem Diester bei der teilweisen Verseifung auch etwas Monoester, $COOC_2H_5-CH(COOH)-CH_2(COOH)$, entstanden ist, aus dem die beiden Kohlensäuregruppen bei der Elektrolyse abgespalten wurden. Auch bei der teilweisen Esterifizierung der Tricarballyls. entstand, wie aus der Elektrosynthese des Prod. mit Kaliumacetat hervorging, nur der as., nicht der s. Diester. Wurden aromatische Esterss. mit Kaliumacetat elektrolysiert, so fand ebenfalls Synthese statt. So entstand aus äthylbenzylmalonsaurem Kalium, $C_6H_5-CH_2-CH<{}^{COOC_2H_5}_{COOK}$, und Kaliumacetat α-Methylhydrozimmtsäureester, $C_6H_5-CH_2-CH<{}^{COOC_2H_5}_{CH_3}$. Daneben bildete sich nach der Reaktion von Crum Brown Dibenzylbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-CH-COOC_2H_5 \\ C_6H_5-CH_2-CH-COOC_2H_5 \end{array}$, während diese Rk. bei Abwesenheit von Kaliumacetat ausblieb. Als Nebenprodd. entstanden noch Hydrozimmts. und Zimmts. (Z. f. Elektrochemie **4**. 55—58.) Bodländer.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* 500 g Chloral werden unter Eiskühlung mit 150 g $AlCl_3$ in kleinen Anteilen versetzt, die festgewordene M. dann auf 75—80° 4—5 Stdn. erhitzt und in die dann fl. M. nochmals 100 g $AlCl_3$ eingetragen. Sobald die M. vollkommen fl. geworden ist, wird ein trockener Chlorgasstrom eingeleitet, u. wenn kein Gas mehr absorbiert wird, das Einwirkungsprod. mit W. zers. Es bildet sich Carbonylchlorid und eine feste, weiſse, campherartig riechende M., welche sich als *Hexachloräthan*, C_2Cl_6, F. 187—188° (geschlossene Kapillare), Kp. 185°, erwies. Ausbeute: 75—80% des angewandten Chlorals. Bei dieser Rk. bildet sich wahrscheinlich erst Pentachloräthan:

$$(CCl_3COH)_3 + 2\,AlCl_3 = Al_2O_3 + (CCl_3\cdot CCl_2H)_3,$$

welches dann unter Einw. von Cl das Hexachloräthan liefert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 794—96. 5/9. Sorbonne. Organ. Lab.) Hesse.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vf. beschreibt die in ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben unternommenen Verss. über Einw. von Brom auf Chloral. Es entsteht nicht das erwartete Chlorbromprod., sondern gleichfalls *Hexachloräthan*, C_2Cl_6. Die Ausbeute ist indes viel geringer, als bei der Einw. von Cl. — Auch bei der Einw. von Jod auf Chloral entsteht Hexachloräthan. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 796—97. 5/9. Sorbonne. Organ. Lab.) Hesse.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Pentachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* 150 g Pentachloräthan werden auf 70° erhitzt und 30 Stdn. lang ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Es entsteht weder HCl, noch Hexachloräthan.

Wird aber zu dem Pentachloräthan $AlCl_3$ (30 g) gesetzt und dann Cl eingeleitet, so findet eine reichliche Entw. von HCl u. B. von *Hexachloräthan*, C_2Cl_6, statt. Diese Methode ist eine gute Darstellungsmethode für C_2Cl_6, die Ausbeute ist fast die theoretische. Bei dieser Rk. und auch bei anderen Verss., welche zur Konstatierung der chlorierenden Wirkung des $AlCl_3$, der bromierenden Einw. des $AlBr_3$ und der jodierenden Wirkung des AlJ_3 unternommen wurden, entstehen nicht, wie in der cyklischen Reihe, harzige Nebenprodd. $AlCl_3$ ist also ein energisch chlorierendes Mittel, es entsteht bereits beim Erhitzen von Pentachloräthan mit $AlCl_3$ Entw. von HCl. Vf. nimmt an, daſs zuerst eine metallorganische Doppelverb. entsteht, u. daſs die Rk. nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$1.\ CCl_3{\cdot}CCl_2H + AlCl_3 = HCl + CCl_3{\cdot}CCl_2{\cdot}AlCl_2.$$

$$2.\ CCl_3{\cdot}CCl_2{\cdot}AlCl_2 + Cl_2 = CCl_3{\cdot}CCl_3 + AlCl_3.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 797—99. 5/9. Sorbonne. Organ. Lab.) Hesse.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* 100 g Acetylentetrabromid, $CHBr_2{\cdot}CHBr_2$, werden mit 30 g $AlCl_3$ 2 Stdn. auf 70—80° erhitzt, wobei sich langsam HCl entwickelt. Dann wird Cl eingeleitet, bis die zuerst entstehende Entw. von HCl und die dann erfolgende Ausscheidung von Br aufhört. Das Reaktionsprod. ist *Hexachloräthan*, C_2Cl_6:

$$CHBr_2CHBr_2 + Cl_8 = CCl_3CCl_3 + Br_4 + 2HCl.$$

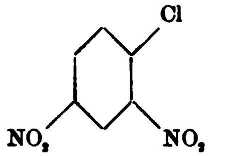
Auch Äthylenbromid, CH_2BrCH_2Br, in analoger Weise mit Cl behandelt, liefert C_2Cl_6. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 799—801. 5/9. Sorbonne. Organ. Lab.) Hesse.

L. Etaix und **P. Freundler**, *Über aktives Methylbutylendiamin (Methyl-2-diaminobutan-1.4).* Die Reihe der aktiven β-Methyladipinsäureester bildet eine Ausnahme vom Gesetz des Asymmetrieprod. in dem Sinne, daſs die Kurve der Veränderungen von $[\alpha]_D$ anstatt zur x-Axe asymptotisch zu werden, sich von derselben entfernt. Diese Anomalie kann von der Thatsache herrühren, daſs die substituierten Ketten immer länger werden, und daſs das Prinzip der beweglichen Bindung unter diesen Bedingungen sehr unwahrscheinlich wird. Es war interessant, zu untersuchen, ob die Änderung des Drehungsvermögens im umgekehrten Sinne erfolgt, wenn man die beweglichen Gruppen entlastet, anstatt sie zu belasten. Diese Operation ist bisher noch nicht ausgeführt, da man eine Kohlenstoffkette schwer von den beiden äuſseren C-Atomen befreien kann, ohne das Drehungsvermögen zu zerstören. Bei der β-Methyladipins. gelingt dieses mittels der Curtius'schen Methode in der folgenden Weise. Der β-Methyladipinsäureäthylester (Darst. vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13.** 6; C. **95.** I. 412), $[\alpha]_D = +3°$, wird durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in *β-Methyladipinsäurehydrazid*, $NH_2{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2$, weiſse Nadeln, F. 136°, l. in W., sd. A. und Aceton, fast unl. in k. A. verwandelt. Aus demselben wird durch Einw. von Na-Nitrit u. Essigs. das *β-Methyladipinsäureazid*, $C_5H_{12}{\cdot}\left(CO{\cdot}N{<}\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\right)_2$, braunes, schweres Öl, erstarrt nicht bei —10°, gewonnen, welches durch Kochen mit Alkohol in ein Gemenge des Urethans und der Carbaminsäure übergeht. Hieraus wird durch Erhitzen mit konz. HCl auf 130—150° (Rohr) und Zersetzen des Salzes mit KOH das *aktive Methylbutylendiamin*, $NH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH_2$, bewegliche, an der Luft rauchende Fl., Kp. 170°, erhalten. Das spezifische Drehungsvermögen der Base in alkoh. Lsg. ist +30,5°. — Chlorhydrat, Prismen, l. in A. und W. — Chloroplatinat, $C_5H_{12}{\cdot}(NH_2)_2{\cdot}2HCl{\cdot}PtCl_4$, orangegelbe Blättchen, wl. in k. W., bei 200° zers. — Pikrat, gelbe Nadeln, zers. bei

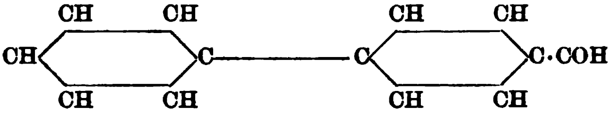
ca. 180°. — *Dibenzoylmethylbutylendiamin*, weiſse Nadeln, F. 151—152°, l. in A., unl. in W.

Das Drehungsvermögen des Methylbutylendiamins ist bedeutend gröſser, als das der *β*-Methyladipins. Die Reduktion der langen, mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Ketten bewirkt also den entgegengesetzten Effekt, wie die Verlängerung. — Sehr interessant aber ist, daſs das Drehungsvermögen bei den verschiedenen Operationen, denen die Verb. unterworfen wurde, erhalten geblieben ist. Es scheint also, daſs die Racemisierung nicht von den einwirkenden Agenzien, sondern von den mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Gruppen abhängig ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 805—8. 5/9. Paris. Fakultät d. Wiss. Organ. Lab.) Hesse.

F. Muttelet, *Über das Dinitrophenyldiacetylmethan.* 1 Teil Natriumacetylaceton wird in A. gelöst und mit 1 Teil Chlordinitrobenzol (nebenstehende Formel) versetzt, nach einiger Zeit W. zugefügt, mit HCl schwach angesäuert u. die entstehenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Dinitrophenyldiacetylmethan, $(CH_3CO)_2 \cdot CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, hat F. 121°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 808—9. 5/9. Paris. Ecole municipale de physique et de chimie.) Hesse.



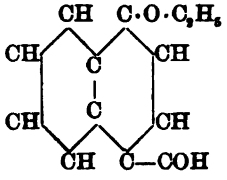
L. Rousset, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf Diphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Der bei dieser Rk. entstehende *Diphenylglyoxylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, weiſse Blättchen, F. 39°, Kp₉. 232°, giebt beim Verseifen die *Diphenylglyoxylsäure*, F. 170° (aus Bzl.). Das durch Kochen dieser S. mit Anilin entstehende Phenylimid liefert bei der Zers. mit 25°/₀ig. H_2SO_4 den *Phenylbenzaldehyd*:



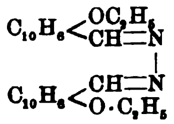
weiſse Nadeln, F. 57°, Kp_{11}. 184°, l. in gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. — *Phenylbenzaldehydhydrazon*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}N{-}N{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, gelbe, glänzende Blättchen, F. 245°. — Es wurde ohne Erfolg versucht, in gleicher Weise zwei Aldehydgruppen in beide Phenylgruppen einzuführen. Bei der Einw. von 2 Mol. Äthyloxalylchlorid auf 1 Mol. Diphenyl in Ggw. von $AlCl_3$ entwickelte sich CO. Unter den Einwirkungsprod. konnte nur Diphenyl und der obige Glyoxylsäureester neben einem schwarzen Rückstand nachgewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 809—11. 5/9. Lyon. Fakultät der Wiss. Lab. v. Barbier.) Hesse.

L. Rousset, *Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf α-Naphtoläthyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die Kondensation wurde in gleicher Weise bewirkt wie früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 300; C. **97**. I. 764) für *α*-Naphtolmethyläther

I.



II.



beschrieben worden ist. Der dabei erhaltene *α-Äthoxynaphtylglyoxylsäureäthylester*, weifse, glänzende Blättchen, F. 83°, Kp_{10}. 240—245°, giebt beim Verseifen mit wss. NaOH *α-Äthoxynaphtylglyoxylsäure*, F. 160°. — Das *Phenylimid der Äthoxynaphtylglyoxylsäure*, gelbe Körner, F. 72°, liefert beim Zersetzen mit 25°/₀iger H_2SO_4 den *α-Äthoxynaphtoëaldehyd* (I.), F. 72°. — *α-Äthoxynaphtoëaldehydhydrazon* (II.), krystallisiert aus Xylol in kleinen, gelben Körnern, F. 204°, swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 811—12. 5/9. Lyon. Fakultät der Wiss. Lab. v. BARBIER.) HESSE.

L. Rousset, *Über die Anwendung der Perkin'schen Reaktion auf einige Aldehyde der Naphtalinreihe.* Die Rk. erfolgte in der Weise, dafs 1 Tl. Aldehyd, 3 Tle. Säureanhydrid und 1 Tl. trockenes Na-Salz auf 180° erhitzt, das Einwirkungsprod. mit W. versetzt und mit Ä. extrahiert wurde. Die äther. Lsg. wurde mit Sodalsg. extrahiert, dann die alkal. Lsg. nochmals mit Ä. geschüttelt. Aus dem Ä. wurden die neutralen, aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern die entstandenen SS. gewonnen. Folgende Aldehyde wurden der Rk. unterworfen:

1. *α*-Naphtoëaldehyd giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat nur *α-Naphtylakrylsäure*, F. 205°, aus welcher durch trockene Dest. kein Naphtyläthylen gewonnen wurde. — Beim Erhitzen des Aldehyds mit Propionsäureanhydrid und Na-Propionat entsteht *α-Naphtylpropen*, $C_{10}H_7 \cdot CH{=}CH \cdot CH_3$, Fl., Kp_{10}. 137—138°. — *α-Naphtylpropenpikrat*, $C_{10}H_7 \cdot CH{=}CH \cdot CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH$, rote Nadeln, F. 110°. — In geringer Menge entsteht bei dieser Rk. auch *α-Naphtylpropencarbonsäure*, $C_{10}H_7CH{=}\underset{CO_2H}{C}\cdot CH_3$, weifse Nadeln, F. 151°. Diese S. entsteht wahrscheinlich zuerst, verliert dann aber leicht CO_2 unter B. von *α*-Naphtylpropen.

II. Methoxynaphtoëaldehyd-1.4. Bei 36-stünd. Erhitzen von Methoxynaphtoëaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bildet sich *Methoxynaphtylakrylsäure-1.4*, $C_{10}H_6{<}{}^{OCH_3\,(1)}_{CH\,:\,CH\cdot CO_2H\,(4)}$, F. 214°. — Durch 18-stünd. Erhitzen von Methoxynaphtoëaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Na-Propionat entstehen nur neutrale Prodd., unter diesen das *Anethol der Naphtalinreihe (Methoxynaphtylpropen-1.4)*, $C_{10}H_6{<}{}^{OCH_3\,(1)}_{CH\,:\,CH\cdot CH_3\,(4)}$, nelkenartig riechendes Öl, Kp_9. 170—171°, welches ein in braunroten Nadeln krystallisierendes Pikrat, F. 120°, giebt.

III. Äthoxynaphtoëaldehyd-1.4. Mit Propionsäureanhydrid etc. wird in analoger Weise wie vorher das *Äthoxynaphtylpropen*, $C_{10}H_6{<}{}^{OC_2H_5\,(1)}_{CH\,:\,CH\cdot CH_3\,(4)}$, Kp_9. 177—178°, erhalten. Das Pikrat desselben krystallisiert in dunkelroten Nadeln, F. 137 bis 138°.

IV. *β*-Naphtoëaldehyd giebt erst bei dreitägigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat *β-Naphtylakrylsäure*, kleine Körner (aus A. und dann aus Bzl.), F. 196°.

V. Methoxynaphtoëaldehyd-2 liefert bei dreitägigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat weder die Akryls., noch den entsprechenden KW-stoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 812—16. 5/9. Lyon. Fakultät der Wiss. Labor. von BARBIER.) HESSE.

Ch. Moureu, *Über das Veratrylendiamin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 816 bis 821. 5/9. — C. **97**. II. 421.) HESSE.

C. Tanret, *Über die Glucosine.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von BRANDES und STOEHR (J. pr. Chem. **54**. 481; C. **97**. I. 381), denenzufolge das *α*-Glucosin ein Gemenge von Pyridin, Pyrazin und Methylpyrazin sein soll, während das *β*-Glucosin von genannten Autoren nicht erhalten wurde. Der Grund der ab-

weichenden Resultate liegt daran, dafs BRANDES und STOEHR ein anderes Verf. angewandt haben. Denn sie destillieren den bei Einw. von NH_3 auf Glucose entstehenden Sirup mit KOH. Sie erhalten dann aufser den Glucosinen noch die stark alkal. Basen, welche durch H_2SO_4 aus Chlf. ausgeschüttelt werden, und die Einwirkungsprodd. von KOH auf die festen Basen. So finden sich unter den Basen von BRANDES und STOEHR Pyridin und Pyrazin. Das Pyridin kann in den Glucosinen nicht vorhanden sein, denn beim Schütteln einer schwefelsauren Pyridinlsg. mit Chlf. wird kein Pyridin erhalten. — Das β-Glucosin wurde von den genannten Autoren nicht erhalten, weil sie mit zu geringen Substanzmengen gearbeitet haben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 801—2. 5/9.) HESSE.

C. Tanret, *Über das Chlorhydrat des Glucosamins.* Das Glucosaminchlorhydrat zeigt Birotation (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 3113). Die frisch und kalt bereitete Lösung zeigt eine höhere Rechtsdrehung als nach einiger Zeit. Es existieren zwei Modifikationen dieses Körpers: die α-Verb. ist das Chlorhydrat des gewöhnlichen Glucosamins, krystallisiert aus W. und hat das höhere Drehungsvermögen. Die β-Verb. zeigt geringeres, aber beständiges Drehungsvermögen, ist nur in Lsg. bekannt. Vf. hat dieses β-Glucosaminchlorhydrat krystallisiert erhalten. Für diese Verb. geben die verschiedenen Autoren verschiedenes Drehungsvermögen an. Aus den Bestimmungen des Vf.'s ergiebt sich: $[\alpha]_D = +72{,}50°$. Das Drehungsvermögen ist von der Konzentration unabhängig, A. hat keinen Einflufs darauf. Die verschiedenen Angaben über dasselbe rühren daher, dafs die Lsgg. des Glucosaminchlorhydrats in der Wärme leicht veränderlich sind. — Vf. berichtet genauer über die Darst. des kryst. β-Glucosamins, sowie über eine krystallographische Unters. der beiden isomeren Chlorhydrate, welche von **Wyrouboff** unternommen wurde. Die α-Verb. kryst. im monoklinen System, die β-Verb. im hexagonalen System. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17.** 802—5. 5/9.) HESSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Chabasit mit Krystallwasser, Krystallschwefelkohlenstoff, Krystallkohlensäure, Krystallalkohol etc.* Zeolithe nehmen bekanntlich das durch Erhitzen entzogene W. nicht nur gern wieder auf, sondern absorbieren in diesem Zustand auch leicht grofse Mengen von Ammoniakgas, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Luft, Alkohol. Vf. stellte sich nun die Frage, ob solche Absorptionen auf einer mechanischen Verdichtung der absorbierten Stoffe auf der Oberfläche des Zeolithrestes oder auf einer molekularen Durchdringung der beiden Körper beruhen. Diese Frage wurde auf Grund optischer Beobachtungen entschieden, denn bei oberflächlichen Verdichtungen können sich die optischen Verhältnisse nicht ändern, während dies bei Eindringung einer Substanz in den molekularen Aufbau einer anderen zu erwarten ist. Es zeigte sich, dafs die absorbierten Stoffe in molekularen Verband mit dem Zeolithrest treten. Chabasit von Oberstein, der sich beim Entwässern in charakteristischer Weise ändert (Math. natw. Mitt. Berlin **46.** 1163. 1890), wurde im Schliff bis zum Eintritt eines gelblichen Polarisationstones entwässert und in Schwefelkohlenstoff gelegt, er erlangte hierin nach einer Stunde eine aufserordentlich hohe, sich weiterhin nicht mehr ändernde Doppelbrechung, sowie mehrere andere Umänderungen der optischen Verhältnisse. Vf. meint, dafs nunmehr Chabasit mit Krystallw. u. Krystallschwefelkohlenstoff vorlag und konstatierte, dafs zu dessen Bildung ziemlich viel Krystallw. aus der ursprünglichen Substanz ausgetrieben werden mufs. Beim Liegen an der Luft nahmen die Platten erhitzt unter Gasentw. allmählich den Zustand wieder an, in dem sie sich nach dem ersten Erhitzen befanden, und versahen sich weiterhin auch wieder mit W. Das entweichende Gas ist zum grofsen Teil nicht CS_2, sondern

H_2S nebst CO_2, so daſs eine Umsetzung zwischen CS_2 u. H_2O stattgefunden haben muſs. In analoger Weise konstatierte der Vf., daſs auch Kohlens., Äthylalkohol, Chlf., Bzl., Anilin an Stelle des W. in den Chabasit eintreten können, und daſs mit Hilfe einer erhitzten Chabasitplatte leicht der W.-Gehalt des käuflichen Ä. nachgewiesen werden kann. Offen läſst Vf. die Frage nach der Rolle, die das W. in den Zeolithen spielt. Wenn es nämlich auch nicht zweifelhaft sein kann, daſs Silikat u. W. in molekularem Verband stehen, so ist doch unentschieden, ob und in wie weit chemische Vereinigung im Sinne der Valenzlehre, ob Molekularverb. oder physikalische Verknüpfung anzunehmen ist. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 28—37. Hannover.)

Hazard.

C. **Rammelsberg**, *Die Formel des Apatits.* Die herkömmliche Formel des Apatits $Ca(F,Cl)_2 + 3Ca_3P_2O_8$, nach der früher das Fluor lediglich auf rechnerischem Wege ermittelt wurde, verlangt, daſs in einem chlorfreien Fluorapatit 3,77 F. enthalten sind, und daſs ferner F + Cl : P = 1 : 3, sowie das Verhältnis des Ca im Fluorid u. im Phosphat gleich 1 : 9 ist. Vf. führt eine Reihe neuerer Analysen an, in denen dann das Fluor wirklich bestimmt wurde, und welche die zitierte Formel bestätigen. Nun berichtete aber Carnot (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1375—80; C. **96**. II. 554) über Analysen, in denen der auf die nämliche Weise festgestellte Fluorgehalt bis auf $^1/_{10}$ des normalen sank, und in denen neben CaF_2 noch CaO vorhanden sein müſste. Da aber letztere Substanzen sich isomorph nicht vertreten können und auf Grund der bekannten hydrochemischen Umwandlungserscheinungen, die der Apatit erfährt, kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs der Apatit im normalen, d. h. unveränderten Zustande stets die längst angenommene Zus. hat, daſs also ein Mangel an Fluor oder Chlor stets einen mehr oder minder vorgeschrittenen Zustand der Umwandlung bezeichnet. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 38—44.) Hazard.

O. **Mügge**, *Mineralogische Notizen II.* Vf. konstatiert an Freiberger Stufen die regelmäſsige Verwachsung von Arsenkies mit Magnetkies, sowie von Kupferkies und Polybasit, wobei es sich in beiden Fällen um Pseudomorphosen handelt. Ferner thut er dar, daſs Kalkspat und Natronsalpeter ebenfalls regelmäſsig verwachsen, aber aus geometrischen Gründen nicht als isomorph gelten können. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 67—78. Königsberg.) Hazard.

S. L. **Penfield** und H. W. **Foote**, *Die Zusammensetzung des Ilmenits.* In Betreff der Zus. des Ilmenits gehen die Meinungen auseinander, indem derselbe sowohl als $RO \cdot TiO_2$ oder als R_2O_3, bezw. auch als Fe_2O_3 u. Ti_2O_3 in isomorpher Mischung aufgefaſst wird. Die Vff. analysierten den bereits von Rammelsberg untersuchten Ilmenit von Layton's Farm, Warwick, und fanden als Mittel zweier Analysen die unten angegebene Zus. Sowohl in diesen wie in der Rammelsberg'schen Analyse ist das Verhältnis von $RO_2 : RO$ sehr nahezu gleich 1 : 1, so daſs die Existenz des Moleküls $RO \cdot TiO_2$, worin R = Fe und Mg ist, als sicher zu gelten hat. Hiernach ist es wahrscheinlich, daſs auch das Eisen als $FeO \cdot TiO_2$, nicht als Fe_2O_3 und Ti_2O_3 zugegen ist.

SiO_2	TiO_2	FeO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Summe	D.
0,37	57,29	24,15	15,97	1,10	1,87	100,75	4,345.

(Am. J. Science, Silliman [4] **4**. 108—10. Sheffield Scientific School). Hazard.

J. M. **van Bemmelen**, *Der Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elephantenknochens aus der Tertiärzeit.* Carnot hat seiner Zeit eine Beziehung aufgefunden zwischen dem Fluorgehalt fossiler Knochen und dem geologischen Alter der Schicht, in welchem dieselben eingebettet gefunden wurden. Der Entdecker der Überreste des sogen. Pithekanthropos erectus, Eugène Dubois, legte mit Beziehung darauf

dem Vf. Knochenreste eines fossilen Elephanten vor, welche in derselben Schicht sich befanden, wie die dieses angeblichen Zwischengliedes zwischen Affe u. Mensch, um festzustellen, ob auf Grund der Fluorbestimmung eine Bestätigung dafür gewonnen werden könnte, daſs diese Reste pliocänen Alters seien, wie nach geologischen und paläontologischen Merkmalen wahrscheinlich war. Zu diesem Zweck wurde nach den Angaben von CARNOT das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Fluor und an Phosphors. im Vergleich mit demselben Verhältnis beim Apatit festgestellt. Es ergab sich die Zahl 0,53. Dieselbe stimmt sehr nahe überein mit der von CARNOT für fossile Knochen aus dem Pliocen angegebenen Zahl 0,58. Wenn diese Analyse auch eine neue Bestätigung der CARNOT'schen Theorie ist, so darf doch nicht vergessen werden, daſs der Fluorgehalt der Knochen unmöglich allein von dem Alter derselben abhängig sein kann, sondern auch mit der Natur der Schicht, worin sie liegen, wie mit der Zus. und Bewegung des Bodenwassers wechseln muſs. — In einem Anhange berichtet Vf. über die Details der von ihm befolgten CARNOT'schen Fluorbestimmungsmethode. (Z. anorg. Ch. **15**. 84—90. 17/8. [29/5.] Leiden. Univ.-Lab.) MEYER.

J. M. van Bemmelen, *Die Absorption. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen.* Die Arbeit des Vf.'s ist ein Beitrag zur chemischen Geologie und beschäftigt sich mit der Absetzung bestimmter Bestandteile aus ihrer Lösung, dem „Erdwasser" an gewisse Substanzen der Erdschicht, wobei die Frage entsteht, ob man es im einzelnen Falle mit einer chemischen Verb., einer Absorptionsverb. oder nur mit mechanischem Anhaften zu thun hat. Vf. studiert diese Frage in eingehender Weise an fossilen Knochen des Stegodons aus der Tertiärzeit (s. voriges Ref.), welche in einer Lapillischicht unter einem zum Sandstein erhärteten vulkanischen Tuff eingebettet lagen. An diesem Objekt wurde eine Anhäufung von Fluor (als CaF_2), von Kalk, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk beobachtet. Hier seien nur die Schlüsse wiedergegeben, welche der Vf. aus den Resultaten der sehr eingehenden Arbeit zieht. Die Struktur der untersuchten Knochen ist erhalten, die HAFER'schen Kanäle u. der spongiöse Teil sind mit krystallinischem $CaCO_3$ ausgefüllt. In der äuſseren Schicht des kompakten Teiles und im spongiösen Teil ist Pyrit abgesetzt. Die organischen Teile des Gewebes sind gröſstenteils verschwunden.

Aus der Erhaltung der Struktur, aus dem erhöhten spezifischen Gewicht u. aus der Analyse läſst sich ableiten, daſs aus dem Bodenwasser nicht allein $CaCO_3$, sondern auch Calciumphosphat im Gewebe des kompakten Teiles aufgenommen ist. Ein Teil des Calciumcarbonats ist in Fluorcalcium (3%) metamorphosiert; desgleichen die Hälfte des Magnesiumphosphates und ein kleiner Teil des Calciumphosphates in Mangan- u. Ferriphosphat. Auſserdem ist das Phosphat durch Aufnahme von Kalk basisch geworden, so daſs die Basen mit ungefähr $^1/_8$ ihres Betrages die SS. übertreffen, was auf 2 Mol. Orthophosphat fast 1 Mol. Basis ausmacht. — Es ist anzunehmen, daſs diese Aufnahme von Phosphaten, von CaF_2, von $CaCO_3$, von CaO, eine Folge der Absorptionsanziehung des ursprünglichen Phosphates ist. Das ganze bildet keine chemische Verb., sondern einen wasserhaltigen Absorptionskomplex. — Es ist wahrscheinlich, daſs daraus unter geeigneten Umständen ein krystallinischer Apatit als chemische Verb. entstehen kann, und daſs dieser Apatit verschiedene Phosphate (mit CaF_2 und CaO) als isomorphe Bausteine enthalten kann. Neue Unterss. von frischen Knochen sind erwünscht, in Betreff 1. des Wassergehaltes, 2. der Frage, ob das Orthophosphat darin schon in geringem Maſse basisch ist. (Z. anorg. Ch. **15**. 90—122. 17/8. [29/5.] Leiden. Univ.-Lab.) MEYER.

W. Cross, *Eruptive Gesteine von den Leucithügeln und von Pilot Butte, Wyoming.* Die leucitführenden Gesteine bilden auf oberkretaceïschen Schichten eine Mesa (flaches Tafelgebirge), sowie mehrere isolierte Hügel. Vf. besuchte den östlichen

Teil der Mesa und mehrere der ihr aufgesetzten, nach ihm aus bimssteinähnlichen Massen aufgebauten Hügel. In einer gegen Regen geschützten Höhlung der Spring Butte bildete Kalisalpeter von der Zus. 1 mehrere Zoll mächtige Krusten u. Spaltenausfüllungen. Es ist dies das erste Vorkommnis dieses Minerals, welches sicher nicht organischer Herkunft ist, sondern wohl mit Ammoniakexhalationen zusammenhängt, wie solche von verschiedenen Vulkanen bekannt sind. — Nordwestlich von den Leucithügeln erhebt sich im Thal des Killpackerflusses eine steile, zum Teil aus Breccien, zum Teil aus dem der Leucithügel ähnlichem, massigem Gestein aufgebaute Vulkankuppe (Boar's Tusk), in deren breccienhaftem Teil an geschützten Stellen Natronsalpeter von der Zus. 2 beobachtet wurde. Auch von diesem Salpeter war bisher ein ähnliches Vorkommnis noch nicht bekannt. — Als *Wyomingit* bezeichnet Vf. das bereits von Zirkel und Emmons beschriebene, keine beträchtliche Ausdehnung erreichende Gestein der eigentlichen Leucithügel, welches durch Parallelstellung der Glimmertafeln eine Art Schichtung zeigt. Dieser Glimmer ist ein Phlogopit, aufser ihm wurden in dem Gestein Leucit, Diopsid, Apatit und Glas sicher nachgewiesen. Das nämliche Gestein setzt, etwas schieferiger, reicher an Phlogopit und mit besser krystallisierten Konstituenten auch Boar's Tusk zusammen. — *Orendit* nennt Vf. das Hauptgestein der Leucithügel, welches sich wesentlich aus Leucit und Sanidin in im allgemeinen gleicher Menge, daneben aus Phlogopit, Amphibol und Diopsid aufbaut. Apatit ist accessorisch, Magnetit, Ilmenit u. Pyrit fehlen. — *Madupit* endlich ist das Gestein von Pilot Butte, einem 400 Fufs hohen Felskegel zwischen dem Bitter Creek und Green River. Die wesentlichsten Gemengteile sind Diopsid, Phlogopit und wahrscheinlich Perowskit, sowie Magnetit. Glas, annähernd von der Zus. des Leucits ist reichlich vorhanden, ein Drittel des ganzen Felsens ist amorph. — Die Berechtigung, den Gesteinen neue Namen zu geben, folgt aus den unten angeführten Analysen; was deren Stellung im System anlangt, so haben sie als Leucitgesteine ihre nächsten Verwandten in einigen italienischen Leucittrachyten, in denen indes das Natrium eine hervorragende Rolle spielt. Als Pyroxenglimmerfelse stehen sie den Minetten und Vogesiten nahe; am wahrscheinlichsten dürften sie nach dem Vf. oberflächliche Äquivalente der Lamprophyre vorstellen, welche an Stelle des Feldspates Leucit enthalten, reich an Kali, Kalk und Magnesia, aber arm an Aluminium und Eisen sind. Als Tiefengestein dürfte das nämliche Magma einen Sanidinfels bilden. — Von chemischen Analysen führt Vf. die folgenden an und bespricht dieselben ausführlich: 3. Zus. des von Zirkel u. 4. des von Emmons beschriebenen Gesteines; 5. Wyomingit von Boar's Tusk, D_{15}. 2,779; 6. von der 15-Mile-Spring, D_{20}. 2,627; 7. Orendit von der 15-Mile-Spring, D_{23}. 2,686; 8. von North Table Butte, D_{19}. 2,699; 9. Madupit von Pilot Butte, D_{22}. 2,857; 10. Phlogopit aus dem Wyomingit von Boar's Tusk; 11. Diopsid aus dem Wyomingit u. Madupit D_{20}. 3,290 (die Analysen 5—11 wurden von W. F. Hillebrand ausgeführt).

	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	$Ce_2O_3 + Di_2O_3$
1.	—	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	—
3.	56,30	—	—	12,63	—
4.	54,42	—	—	13,37	—
5.	50,23	2,27	—	11,22	0,3
6.	53,70	1,92	—	11,16	0
7.	54,08	2,08	—	9,49	?
8.	54,17	2,67	0,22	10,16	—
9.	42,65	1,64	—	9,14	0,11
10.	42,56	2,09	—	12,18	—
11.	50,86	3,03[1]	—	0	—

[1]) $TiO_2 + P_2O_5$.

	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	SrO
1.	—	—	—	—	1,09	—
2.	—	—	—	—	0,24	—
3.	—	6,92		—	5,63	—
4.	—	0,61	3,52	—	4,38	—
5.	0,10	3,34	1,84	0,05	5,99	0,24
6.	0,04	3,10	1,21	0,04	3,46	0,19
7.	0,07	3,19	1,03	0,05	3,55	0,20
8.	0,05	3,34	0,65	0,06	4,19	0,18
9.	0,07	5,13	1,07	0,12	12,36	0,33
10.	0,73	2,73	0,90	—	0,20	—
11.	—	1,19	1,82	0,03	23,32	—

	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O[1]	H_2O[2]	P_2O_5
1.	—	—	44,91	—	—	0,63		—
2.	—	—	4,97	32,09	—	0,68		—
3.	—	5,08	11,50	2,21	—	—		—
4.	—	6,37	10,73	1,60	Spur	2,76		—
5.	1,23	7,09	9,81	1,37	Spur	0,93	1,72	1,89
6.	0,62	6,44	11,16	1,67	Spur	0,80	2,61	1,75
7.	0,67	6,74	11,76	1,39	Spur	0,79	2,71	1,35
8.	0,59	6,62	11,91	1,21	Spur	0,52	1,01	1,59
9.	0,89	10,89	7,99	0,90	Spur	2,04	2,18	1,52
10.	1,00	22,40	10,70	0,44	Spur	2,35		0,06
11.	—	17,42	0,42	0,76	—	0,31		—

[1]) Unter 110° C. — [2]) Über 110° C.

	SO_3	Cl	F	CO_2	N_2O_5[1])	Na	O für F
1.	1,59	0,09	—	—	51,49	0,07	—
2.	0,33	Spur	—	—	61,58	—	—
3.	—	—	—	—	—	—	—
4.	—	—	—	1,82	—	—	—
5.	0,74	0,03	0,50	—	—	—	0,22
6.	0,06	0,03	0,44	—	—	—	0,19
7.	0,29	0,04	0,49	—	—	—	0,21
8.	0,16	0,06	0,36	0,49	—	—	0,17
9.	0,58	0,03	0,47	—	—	—	0,20
10.	—	—	2,46	—	—	—	1,03
11.	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Berechnet für K_2O, bezw. $Na_2O + K_2O$.

(Am. J. Science SILLIMAN [4.] **4.** 115—41. 10/8.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Claude F. Walker, *Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure.* RIEGLER (Z. anal. Ch. **35**. 308; **96**. II. 362) empfahl HJO_3 zur Titerstellung von $Na_2S_2O_3$-Lsgg. und Analysen von Jodiden und hatte behauptet, dafs die Rk. nach folgender Gleichung verlaufe:

$$6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + H_2O.$$

Freies J werde erst abgespalten, nachdem alles Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt worden sei, während der erste Tropfen überschüssiger HJO_3 mit dem entstandenen NaJ wie folgt reagiere:

$$5NaJ + 6HJO_3 = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2.$$

Bei der Revision der RIEGLER'schen Verss. ergab sich die Haltlosigkeit obiger Behauptungen. Zunächst ist zu bemerken, dafs das reinste Handelsprod. der Jods. häufig Anhydrid u. deshalb mehr J enthält, als die Formel verlangt. Reines HJO_3 erhält man durch Lsg. von reinem Anhydrid, Auskryst. der S. und Trocknen über H_2SO_4. Die zur Zers. einer gegebenen Menge $Na_2S_2O_3$ verbrauchte Menge HJO_3 kann beträchtlich geringer oder gröfser sein als der RIEGLER'schen Gleichung entspricht. So wird $Na_2S_2O_3$ bei geringen Voll. und bei Abwesenheit von KJ bereits von 93% der theoretischen Menge der HJO_3-Zers., während bei gröfseren Verdd. die Rk. verzögert wird. Bei einem Vol. von 250 ccm folgt die Rk. obiger Gleichung nahezu, bei 300 ccm Fl. ist bereits ein Plus von 21% über die theoretische erforderlich. Bei Ggw. von KJ wird die Rk. verzögert, so dafs bei konz. Lsgg. 8% HJO_3-Überschufs nötig wird. Die Rk. zwischen $Na_2S_2O_3$ ist hiernach durchaus nicht so einfach, wie RIEGLER annimmt, und ist in hohem Grade von der Versuchsdauer, der Verd. und der Masse abhängig, also für eine Titerstellung einer Normallsg. unbrauchbar. (Am. J. Science SILLMANN [4] **4**. 235—42. Sept. Kent. Chem. Lab. Yale-University.) HEFELMANN.

T. Gigli, *Zur Bestimmung der Halogene.* Die Methode von FRESENIUS wird wie folgt vereinfacht: Die die Chloride, Bromide und Jodide enthaltende Lsg. wird in zwei gleiche Teile geteilt; in dem einen fällt man, nach dem Ansäuern mit HNO_3, die Halogene mit $AgNO_3$, bestimmt das Gesamtgewicht von AgCl + AgBr + AgJ ($= P^1$) und führt alsdann durch Einw. von Cl bei schwacher Rotglut das Gemisch der Ag-Salze völlig in AgCl ($= P^2$) über. Aus dem zweiten Teil der Lsg. schlägt man das Jod als Palladiumjodür nieder und wägt dieses, bezw. das durch Reduktion erhaltene Pd ($= P^3$). In P^1, P^2 und P^3 besitzt man alsdann alle zur Rechnung nötigen Faktoren. (Chem.-Ztg. **21**. 719. 8/9.) STELZNER.

A. Seyda, *Über den qualitativen Nachweis von Jod in Organopräparaten.* Im Anschlufs an die BAUMANN'schen Unterss. über die Schilddrüse von Menschen und Tieren teilt Vf. folgendes von ihm ausgearbeitete Verf. mit:

1. In Leberthran. 20 g Leberthran werden mit 40 g gepulvertem Ätznatron in einer Nickelschale von ca. 200 g Fassungsraum innigst vermischt und über einem Pilzbrenner erhitzt. Nachdem die erste unter starker Aufblähung der M. erfolgte Rk. vorüber ist, wird die Schale mit einem Platinblech bedeckt. Nach 8 Stdn. ist die inzwischen von Zeit zu Zeit mit einem blanken eisernen Spatel umgerührte Masse pulverig und grauweifs. In ein Becherglas mit etwa 400 g W. geschüttet, löst sich die M. zum gröfsten Teil. Die suspendierten Kohlenpartikelchen werden über einer WITT'schen Porzellanplatte unter Druck abfiltriert, das klare Filtrat heifs mit CO_2 behandelt, bis eine Probe desselben, mit 10%iger Chlorbariumlsg. im Überschufs versetzt, nach dem Aufkochen ein neutrales Filtrat liefert. Die Fl. wird abgekühlt und unter fleifsigem Rühren mit dem gleichen Volum 96%igem A. versetzt. Der sich ausscheidende, fein krystallinische Brei von Na_2CO_3 wird abgesaugt und dreimal mit 50%igem A. nachgewaschen. Das alkoh. Filtrat wird in einer Porzellanschale auf kochendem Wasserbade eingeengt, die konz. Lsg. in eine Platinschale übergespült, vorsichtig eingedampft und der Rückstand wie oben vorsichtig verascht, bis er rein weifs erscheint. Nach dem Erkalten wird derselbe in W. gel., die Lsg. in einem Scheidetrichter mit ca. 5 ccm einer stark verd. Lsg. von salpetrigsaurem Kali, deren Wirkung vorher an einer stark verd. (ca. 0,01%ig.) Lsg. von KJ ausprobiert wurde, versetzt, darauf mit ca. 10 ccm Chlf. durchgeschüttelt u. dieses Gemisch schliefslich mit verd. H_2SO_4 vorsichtig übersättigt. Nach nochmaligem tüchtigen Durchschütteln wird das Ganze zur Klärung einige Stunden sich selbst überlassen, darauf die Chloroformschicht abgezogen und durch ein trockenes Filter in einen Glascylinder von ca. 10 ccm Durchmesser hineinfiltriert. Vf. fand diese Chloroformfl., namentlich wenn

ein gleicher, mit reinem Chlf. beschickter Cylinder daneben gestellt wurde, deutlich, wenn auch nur schwach violett gefärbt.

2. Oophorin. In 20 g eines „Oophorin" genannten und aus Schweinsovarien dargestellten organotherapeutischen Präparates, welche mit 40 g gepulvertem Ätznatron gemischt und wie beim Leberthran beschrieben behandelt wurden, konnte keine Färbung des Chlfs. und damit kein Jod nachgewiesen werden. Vf. unterwirft die BAUMANN'schen Publikationen einer scharfen Kritik und beanstandet namentlich die von jenem Forscher angewandte Methode zur quantitativen Bestimmung des Jods (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 481; C. **96**. I. 1006; II. 49). Er verlangt eine Nachprüfung der BAUMANN'schen Unterss. nach seiner beschriebenen Methode, da der von BAUMANN angewendeten RABOURDIN'schen Methode zweierlei Fehlerquellen anhaften. Erstens kann bei irgendwie nachlässiger Ausführung des Salpeterschmelzverfahrens durch übermäfsige Steigerung der Temperatur das aus seiner organ. Verb. diminierte und an Natron gebundene Jod als Jodnatrium direkt verflüchtigt werden; vor allen Dingen aber kann zweitens durch die Verwendung von salpetersauren Salzen, sowie Salpeters. das Untersuchungsmaterial mit Jod verunreinigt werden. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 359—64. 8/9. [19/6.] Leipzig. Vortrag, gehalten auf d. Hauptvers. d. Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands.) HAEFCKE.

Karl Urban, *Über einige volumetrische Untersuchungsmethoden des technischen flüssigen Ammoniaks.* Vf. verwendet, in Vereinfachung des die genauesten Resultate gebenden BUNTE-EITNER'schen Verfahrens (J. für Gasbel. **40**. 174; C. **97**. I. 770) eine Pipette von nebenstehender Form (Fig. 76). Der starkwandige, ca. 70 ccm fassende, cylindrische Körper des Instruments besitzt 30 mm lichte Weite, verengt sich jedoch an einem Ende zu einer 5—6 cm langen Röhre von ca. 5 mm lichter Weite; die Teilung ist, wie aus der Figur ersichtlich, in Kubikzentimetern erfolgt. Der Apparat ermöglicht sowohl ein Messen des flüss. NH_3 als auch des Rückstandes. Das zum Umrechnen des Vol. in Gew. erforderliche spez. Gewicht wird mit derselben Pipette durch Wägung eines bestimmten Vol. des fl. NH_3 gefunden. Der in dem verengten Teile der Pipette nach dem freiwilligen Verdunsten des flüss. NH_3 hinterbleibende Rückstand (W., Teer, KW-stoffe etc.) wird durch längeres Erwärmen auf 30° von gel. NH_3 befreit; dann bestimmt man ebenfalls sein spez. Gew., worauf man im Besitz aller zur Rechnung nötigen Daten ist. — Durch Kontrollanalysen zeigt Vf. die Überlegenheit seines Verfahrens gegenüber den Methoden der „Gesellschaft für LINDE's Eismaschinen", von ROLLER (D. R. G. M. 75580) und von LANGE und HERTZ (Z. angew. Ch. **1897**. 227; C. **97**. I. 943). (Chem.-Ztg. **21**. 720. 8/9.) STELZNER.

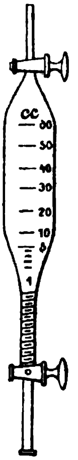


Fig. 76.

Woy, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure und über die Zweckmäfsigkeit der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure als Wertmesser von Thomasschlacken.* Nach Mitteilung seiner neuen Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphormolybdänsäureanhydrid (Chem.-Ztg. **21**. 441; C. **97**. II. 66) unterzieht Vf. die WAGNER'sche Methode der Bestimmung der citratlöslichen P_2O_5 in Thomasmehlen und die Bewertung der letzteren nach dem Gehalt an citratlösl. P_2O_5 einer scharfen Kritik. Er schildert die Entstehungsweise dieser WAGNER'schen Analysenmethode, beruft sich auf die von anderen landwirtschaftlichen Versuchs-

stationen nachgewiesenen Mängel und fordert zum Schluſs die Abschaffung der WAGNER'schen Methode. (Z. f. öffentl. Ch. **3.** 321—27. 8/9. [19/6.] Leipzig. Vortrag, gehalten auf d. Hauptvers. d. Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands.) HAEFCKE.

H. W. Wiley, *Kalibestimmung nach Lindo-Gladding.* 1. Darstellung der Reagenzien. a. NH_4Cl-Lsg. Man löst 100 g NH_4Cl in 500 ccm W., fügt 5—10 g K_2PtCl_6-Pulver hinzu und schüttelt während 6—8 Stunden von Zeit zu Zeit um. Nach dem Absetzen wird die Lsg. filtriert. — b. $PtCl_4$-Lsg. entspr. 1 g Pt in 10 ccm. — Bei Kalisalzen u. Mischdüngern sd. man 10 g der Probe $^1/_2$ Stunde lang mit 300 ccm W. Mit alleiniger Ausnahme von KCl versetzt man die wss. Lsg. mit wenig überschüssigem NH_3 und NH_4-Oxalat, läſst abkühlen, füllt zur Marke auf, mischt gut durch und filtriert. Organische Körper, wie Futterkuchen etc. tränkt man mit H_2SO_4 und verbrennt die M. bei dunkler Rotglut in der Muffel. — Ausführung. 1. Bei Mischdünger verdampft man 50 ccm der Lsg. fast zur Trockne, fügt 1 ccm $H_2SO_4(1+1)$ hinzu, bringt zur Trockne und verascht so lange, bis die Asche weiſs ist. Der Rückstand wird in w., HCl-haltigem W. gel. und derart verd., daſs $PtCl_4$-Lsg. zunächst keinen Nd. erzeugt. Diese Lsg. wird bis zur dicken Sirupskonsistenz in kleiner Schale eingedampft, darauf mit 80%ig. A. versetzt und durch Dekantieren mit solchem A. ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Alsdann wäscht man 6—7mal mit je 10 ccm der obigen NH_4Cl-Lsg. und wieder mit 80%ig. A. aus, trocknet u. wägt den Nd. 2. — In Chlorkalium. In einem aliquoten Teil der Hauptlsg., 0,5 g entspr. wird nach dem Verd. mit W. Zusatz von $PtCl_4$ wie unter 1 verfahren. — 3. In Kaliumsulfat, Kainit etc. 25 ccm der Lsg. werden mit 1 ccm $H_2SO_4(1 + 1)$ versetzt, zur Trockne verdampft und verascht. Man löst den Rückstand in W., fügt einige Tropfen HCl u. endlich 15 ccm $PtCl_4$-Lsg., verdampft die Lsg. etc. Zum Auswaschen der Verunreinigungen mit NH_4Cl dienen jedesmal 25 ccm. — 4. Für Futtermittel ist folgendes Verf. geeignet. Man verascht 8 g Substanz, nimmt die Asche mit W. auf und spült die Lsg. in einen 200 ccm-Maſskolben. Nun giebt man 5 ccm konz. HCl hinzu und sd. die Lsg. 5 Minuten lang, setzt wenig $FeCl_3$-Lsg., darauf 10 ccm NH_3 und endlich 5—10 ccm 20%ig. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. hinzu. Man erhitzt eine Stunde lang im Wasserbad und läſst den Nd. über Nacht absitzen, füllt bis zur Marke mit W. auf u. filtriert. (Das Filter wird getrocknet u. in den 200 ccm-Maſskolben gegeben. Man fügt verd. HNO_3 hinzu, löst den Nd. auf, füllt bis zur Marke auf u. benutzt einen aliquoten Teil der Lsg. zur P_2O_5-Bestimmung.) 50 ccm des Filtrats, welches die K-Salze enthält, werden in einer Pt-Schale zur Trockne gebracht, durch vorsichtiges Erhitzen von NH_4Cl befreit, mit 1 ccm $H_2SO_4(1 + 1)$ versetzt und bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Dämpfe erhitzt. Darauf setzt man zwei Tropfen konz. HCl und 50—75 ccm W. hinzu, endlich auch $PtCl_4$-Lsg., verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt mit 80%ig. A. auf. Die Lsg. und der Waschalkohol werden durch einen Goochtiegel dekantiert, der Rückstand mehrmals unter Dekantieren erst mit NH_4Cl-Lsg., dann mit 80%ig. A. ausgewaschen, der Nd. eine Stunde bei 100° getrocknet und gewogen. (Rev. intern. falsific. **10.** 124—25. Juli [August].) HEFELMANN.

Fr. Sibbers, *Zur Analyse des Aluminiums.* Bei seinen Verss., ein Metall aufzufinden, welches mit SS. (ausschlieſslich H_2SO_4) einen absolut schwefelwasserstofffreien Wasserstoff liefert, hat Vf. auch das Aluminium daraufhin geprüft und gefunden, daſs es stets schwefelwasserstoffhaltigen Wasserstoff liefert. Bei diesen Unterss. stellte er auſserdem fest, daſs die neueren quantitativen Analysen des Aluminiummetalls einen zu niedrigen Gehalt des in geringer Menge darin enthaltenen Siliciums angeben. Es rührt das daher, weil der Gehalt des beim Auflösen von Aluminium in Salzs. sich entwickelnden Siliciumwasserstoffes an Silicium von den Analytikern

unberücksichtigt geblieben ist. Von den Analytikern (Moisson, C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 851—56; C. **96**. I. 223) berücksichtigt ist nur das beim Auflösen des Metalles in S. sich abscheidende Silicium. Die Anwesenheit des SiH_4 im entwickelten Wasserstoff läfst sich durch den unangenehmen Geruch konstatieren und auch dadurch leicht chemisch nachweisen, dafs man den Wasserstoff durch eine stark erhitzte, schwer schmelzbare Gasableitungsröhre streichen läfst. Der SiH_4 wird zersetzt in amorphes Si, welches sich in Form eines braunen, nicht zu verjagenden Beschlages an der Innenwandung der Röhre ansetzt, und in H, welcher entweicht. Ein anderes Verf., den SiH_4 nachzuweisen, beruht darauf, dafs SiH_4 angezündet SiO_2 u. H_2O bildet.

Vf. hat diese Eigenschaft des SiH_4 benutzt, um annähernd die Menge Silicium zu bestimmen, welche an H gebunden als SiH_4 dem beim Auflösen von Aluminium in Salzs. entwickelten H beigemengt ist. Ein Kolben (Fig. 77) wurde mit dem genau gewogenen Aluminium beschickt u. durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen. Durch die Bohrlöcher gingen das Rohr eines Tropftrichters *c*, ein Gaszuleitungsrohr *d* und ein Gasableitungsrohr *ab*. Das letztere Rohr bestand aus zwei Teilen, welche durch einen Kautschukschlauch eng verbunden waren, der dem Kolben benachbarte Teil *a* ist eine mit geschmolzenem $CaCl_2$ gefüllte Trockenröhre, die damit verbundene nach abwärts gebogene Röhre *b* ist nicht in eine Spitze ausgezogen, sondern unten ca. 3—4 mm weit und, um Wägungen, bequem vornehmen zu können, mit einer feinen Platinschlinge versehen.

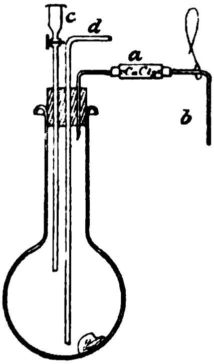


Fig. 77.

Nachdem *b* über H_2SO_4 getrocknet und gewogen war, wurde die Luft im App. durch Einleiten von reinem, SiH_4-freiem Wasserstoff durch das Zuleitungsrohr *d* verdrängt, der Kolben war, um eine rasche Entfernung der Luft daraus zu ermöglichen, während des Einleitens von H in denselben mit dem Hals nach unten in einem Stativ befestigt. Sobald die Luft entfernt war, wurde der austretende Wasserstoff entzündet und aus dem mit verd. Salzs. (die mit einigen Tropfen $PtCl_4$-Lsg. vers. war) gefüllten Trichter *c* HCl in den Kolben gegeben. Das Zuleiten von H wurde unterbrochen, sobald die Gasentwicklung im Kolben lebhaft vor sich ging. Nachdem das Aluminium gel. war, wurde wieder eine Zeit lang H eingeleitet, um den im App. befindlichen SiH_4 völlig daraus zu entfernen.

Das bei der Verbrennung sich bildende SiO_2 setzt sich in Form eines weifsen, amorphen, lockeren Überzuges zum gröfsten Teile an den äufseren Wandungen des Gasableitungsrohres *b* an. Das Rohr *b* wurde nach dem Trocknen über H_2SO_4 gewogen. Bei drei in dieser Weise ausgeführten Unterss. verschiedener Aluminiumproben ergaben sich folgende Zahlen:

	Abgewogene Menge Aluminium	Daraus gebildet: SiO_2	Ergiebt Prozente Si
I.	10,3846 g	0,03125	0,14
II.	16,6043 g	0,087	0,245
III.	17,2246 g	0,0621	0,17

Die Ergebnisse der neuerdings ausgeführten Aluminiumanalysen konstatieren durchschnittlich einen Gehalt von 0,3% Si im Aluminiummetall. Da nun bei allen

diesen Analysen das Si, welches an Wasserstoff gebunden beim Auflösen des Metalls in HCl als SiH_4 entweicht, nicht berücksichtigt worden ist, so folgt aus den Resultaten dieser Unterss., dafs der Gehalt an Si im Aluminiummetall etwa doppelt so grofs ist, wie bisher angenommen wurde. Eine exakte Methode zur Bestimmung des Si im SiH_4 wäre noch auszuarbeiten. (Pharm.-Ztg. **42**. 622.) Arendt.

F. S. Havens, *Die Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure.* Die früher beschriebene Bestimmungsmethode (Am. J. Science, Sillimann **2**. 1896; Gooch u. Havens, C. **97**. I. 263) des Aluminiums in Ggw. von Eisen, welche darauf basierte, dafs wasserhaltiges Aluminiumchlorid in einem Gemisch von konz. HCl u. mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem wasserfreien Ä. unlöslich ist, wird für die Trennung des Aluminiums und Berylliums verwendet, welch letzteres alsdann nach Umwandlung in Nitrat u. Glühen als Oxyd gewogen wird. Die Anwendbarkeit des Prozesses wurde folgendermafsen erwiesen: Zunächst wurden Lsgg. von Aluminiumchlorid und Berylliumchlorid mit genau bekanntem Gehalt und frei von Eisen hergestellt. Von der Aluminiumlsg. wurden bestimmte Mengen mit Berylliumchloridlsgg. gemischt, deren Berylliumgehalt 0,01—0,10 g von dessen Oxyd betrug. Zu den Mischungen wurde das gleiche Quantum einer Mischung von gleichen Teilen von Salzs. und Ä. hinzugefügt und das Ganze bei 15° C. mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierauf wurde so viel Ä. zugesetzt als ursprünglich Aluminium- u. Berylliumlsg. genommen war und erneut mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Der feinkrystallene Nd. von Aluminiumchlorid wurde auf Asbest aufgefangen, bei 15° mit einer Mischung von Salzs. u. Ä. zu gleichen Theilen ausgewaschen, bei 150° C. eine halbe Stunde lang getrocknet, mit Quecksilberoxyd bedeckt und im Gebläse geglüht. Die Wägungen ergaben, dafs nur 0,0001—0,0008 g Al_2O_3 fehlten, so dafs Aluminiumchlorid auf diese Weise neben Berylliumchlorid mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden kann. Für die Bestimmung des Berylliums erwies es sich als praktisch, wenn die Chloridlsg. gerade bis zur Trockne eingedampft, einige Tropfen konz. Salpeters. hinzugefügt, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand allmählich bis zur Gebläsehitze geglüht wurde. Die Überführung in Nitrat kann in Platingefäfsen vorgenommen werden. Der Fehler betrug nur —0,0002 bis +0,0009 g BeO. 10 Verss. ergaben, dafs Aluminium und Beryllium aus ein u. derselben Lsg. hinreichend genau bestimmt werden können, so dafs die einfache Methode sich für die Praxis empfiehlt. (Am. J. Science, Sillimann [4] **4**. 111—14. 10/8. Kent. Chemical Laboratory of Yale-University). Hazard.

J. Wolff, *Schneller Nachweis von Bleichromat in Papieren zur Umhüllung von Nahrungsmitteln.* Man tränkt 5 qcm des Papiers in flacher Schale mit 90%ig. A., giefst den nicht eingesaugten A. ab und setzt einige Tropfen HNO_3 hinzu. Es entsteht Aldehydgeruch u. Grünfärbung durch Cr_2O_3. Pb weist man in der Nitratlsg. nach dem Verd. durch KJ nach. (Rev. intern. falsific. **10**. 134—35. Juli. [August].) Hefelmann.

A. Seyda, *Über die quantitative Bestimmung von Blei und Antimon in Zinnfolien mit Rücksicht auf das Reichsgesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887.* I. Trennung von Blei. 10 g Folie werden allmählich in annähernd berechneten Mengen von 25%ig. Salzs. unter Erwärmung gel. Ist Sb in Mengen von etwa 1% zugegen, so bleibt dasselbe zum gröfsten Teil ungel. zurück. Zu der h. Lsg. wird eine ebenfalls annähernd berechnete Menge 25%ig. Salpeters. gegeben, wodurch zunächst eventuell ungel. Sb gel. u. das Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt wird. Die klare, deutlich nach Cl riechende Fl. wird in eine annähernd berechnete, jedenfalls etwas überschüssige Menge 25%ig. Natronlauge unter Umschwenken derselben allmählich hineingegossen und die alkal. Fl. erwärmt, wobei der Nd. bis auf eine ganz geringe Opaleszenz in Lsg. geht. Die

Fl. wird dann mit etwas präcipitiertem S versetzt und in dieselbe h. H_2S so lange eingeleitet, bis dieselbe eine deutlich gelbe Farbe angenommen hat. Nach 24 Stdn. wird durch ein dickes Filter filtriert. Der schwarze Schwefelnd. wird auf dem Filter so lange mit warmer, gelber Schwefelnatriumlsg. ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates nach dem Ansäuern mit HCl ein rein weifses Schwefelpräcipitat liefert. Hierauf wird das Filter mit dem feuchten Nd. mit 25%ig. Salpeters. vorsichtig erhitzt, das Filter mit einem Glasstabe zu einem Bäuschchen lose geballt und in den benutzten Trichter zurückgebracht, die salpetersaure Lsg. durch das Bauschfilterchen mehrere Male filtriert, bis sie klar abläuft, das Filter zuerst mit etwas h. 25%iger Salpeters. nachgespült und darauf mit h. W. völlig ausgewaschen, so dafs eine Probe mit H_2S behandelt sich nicht mehr schwärzt. In dieser Weise wird auch etwa gebildetes $PbSO_4$ völlig aus dem Filter entfernt. Die vereinigten Filtrate werden mit etwa 20 ccm verd. Schwefels. eingedampft und das so erhaltene $PbSO_4$ durch einen Porzellan-Goochtiegel abfiltriert etc. und gewogen. In einer Zinnfolie wurden so gefunden 1,94%, bezw. 1,97% Pb, während nach dem Salpetersäureverf. 1,24%, bezw. 1,22% Pb gefunden wurden.

II. Trennung und Bestimmung von Antimon. In einem Rundkolben von etwa ³/₄ l Inhalt mit kurz abgesprengtem Hals werden 100 ccm rauchende Salpeters. gegeben, sodann zunächst nur ein Streifen der aufzulösenden 5 g Zinnfolie hineingeworfen; bei einem Zusatz von 25 ccm W. beginnt die S., den Streifen aufzulösen. Durch allmähliches Hinzugeben der Probe in Streifenform und Umschwenken wird leicht alles Sn in Metazinns. übergeführt etc. Der Brei wird in eine Porzellanschale übergegossen. Es wird nicht mit W., sondern mit 25%ig. Salpeters. nachgespült. Der abgedunstete Rückstand wird keinesfalls über 100° C. getrocknet (am besten im Wasserbade), weil nur die SS., nicht aber die Anhydride von Sn und Sb mit dem Ätznatron in Verb. zu treten scheinen. Von letzterem wird die zwölffache Menge der Probe, also 60 g, angewendet. In das geschmolzene Ätznatron werden die noch warmen Metalloxyde (Zinnoxyd etc.) mittels blanken Eisenspatels eingetragen. Die Umsetzung der Zinns., bezw. Antimons. geschieht momentan beim Eintragen in die Natronschmelze. Durch Rühren ist die Bildung von Klümpchen zu vermeiden; die Schmelze mufs von homogener, salbenartiger Beschaffenheit sein. Bis auf etwa 100° abgekühlt, wird der Kuchen aus der Schale gehoben. Die erkaltete Schmelze zerschlägt man in einer Porzellanreibschale mittels blanken Stemmeisens u. Hammers in kleinere Stücke und übergiefst dieselben in einem Jenaer Rundkolben von etwa ³/₄ l Inhalt mit W., giebt sodann die Spülwässer der vorher gebrauchten Gefäfse dazu, so dafs das Gesamtvol. ca. 700 ccm beträgt. Durch Kochen wird die Schmelze gel. Die trübe Fl. wird abgekühlt, in ein Becherglas übergespült, mit ¹/₃ Vol. 96%ig. A. versetzt und die Mischung umgerührt. Nach 24 Stdn. wird der feinpulverige Nd. abfiltriert, nachdem die klare Fl. vorher dekantiert ist. Die letzten Reste des Nd. werden mit verd. A. (2 Vol. 96%ig. A. und 1 Vol. W.) auf das Filter gebracht. Filter und Nd. werden bei 100° getrocknet, die mechanisch vom Filter abzutrennenden Teile vom Filter dann losgelöst, aufbewahrt und das Filter in 10 g geschm. Ätznatron streifenweise eingetragen. Die Oxydation des Filters wird durch Zugabe von etwas Natronsalpeter beendet. Nachdem der Nd. ebenfalls zugegeben und die Schmelze verrührt worden ist, läfst man erkalten. Die weitere Behandlung ist dann wie oben beschrieben. Nach der zweiten Schmelze mufs das Schwefelantimon nach erfolgter Trennung von den anderen Metalloxyden (Ni, Fe, Pb, Cu) rein orangefarben aussehen. Eine so behandelte Probe lieferte 0,96% u. 1,00% Antimon. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 364—71. 8/9. [19/6.] Leipzig. Vortrag, gehalten auf d. Hauptvers. d. Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands.) HAEFCKE.

W. Hampe, *Über die quantitative Analyse der Werkkupfer* (Forts. v. **97**. I. 391). Durch Beleganalysen zeigt Vf., dafs bei richtiger Ausführung des $AgNO_3$-Verfahrens

Cu_2O in Werkkupfern ebenso zuverlässig bestimmt werden kann, wie durch Reduktion im H-Strome. — Die elektrolytische Cu-Fällung ist das einzige Verf., das eine direkte Bestimmung des Cu in fast beliebig groſsen Mengen gestattet, u. liefert sehr brauchbare Resultate, wenn man eine genügend groſse Einwage macht und dadurch unvermeidliche Wägefehler durch Verwendung von Pt-Schalen mit groſser Oberfläche verringert. Vf. verwendet 50 g Werkkupfer, MURMANN dagegen operierte mit 0,2 und 1,4 g Material. Man darf allerdings nicht das gesamte Cu ausfällen, sondern muſs den Rest in der vom Elektrolytkupfer abdekantierten Fl. als Cu_2S bestimmen, das auf seine Reinheit geprüft werden muſs. Wie groſs die Genauigkeit durch Kombination der Elektrolytmethode mit der Cu_2S-Methode wird, erhellt aus folgenden Analysen von zwei elektrolytischen Handelskupfern von Ocker (1894):

	Cu	Ag	Sb	O	S, As, Bi, Ni	Fe
1.	99,9937	0,0050	0,0008	0,0024	—	Spur
2.	99,9946	0,0040	0,0011	0,0028	—	Spur.

Die Sulfürmethode. Die Differenzen der von MURMANN als allein maſsgeblich erachteten Methode sind 10—44-mal gröſser, als nach dem vorigen Verf. MURMANN operierte mit 10 g Cu_2S, wozu Vf. bemerkt, daſs es ihm nie gelungen sei, bei Mengen über 0,25 g Cu_2S wirklich konstante Werte zu erlangen. — Bestimmung von Sb u. As. Die MURMANN'sche Behauptung, daſs sich Sb und As im Raffinadkupfer infolge ihrer geringen Menge nicht genau bestimmen lieſsen, stellt Vf. als völlig verfehlt hin. MURMANN's Vorschlag, Sb und As durch Austreiben bei Glühhitze im H-Strome zu bestimmen, ist unbrauchbar, da die Rk. niemals quantitativ verläuft. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 297—99. 10/9. [7/4.] Clausthal. Bergakademie.)

HEFELMANN.

K. Thaeter, *Quantitativer und qualitativer Nachweis des Santonins in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima.* Die nachstehende Methode der Santoninbestimmung giebt im Gegensatz zu den schon bekannten sehr befriedigende Resultate. Man extrahiert grob gepulverte Flores cinae mit Ä. im SOXHLET'schen Extraktionsapp. 12—18 Stunden. Der vom Ä. befreite Rückstand wird dann mit frischer Kalkmilch 1 Stde. lang gekocht (Überführung des Santonins in das Ca-Salz und teilweise Verseifung von Harzen), zweimal mit W. ausgekocht und h. filtriert. Das Filtrat wird mit Liquor alumini acetici (33%ig) einmal aufgekocht u. auf dem Wasserbade stark konz., wodurch einerseits Harze und Farbstoffe an das frisch gefällte $Al_2(OH)_6$ gebunden werden, andererseits das Calciumsantonat in Santonin u. Calciumacetat zerlegt wird. Zur Bindung der überschüssigen Essigs. rührt man noch mit MgO durch, dampft zur Trockne ein und trocknet bei 105° mehrere Stunden scharf aus. Die gepulverte, staubtrockene M. wird schlieſslich im SOXHLET-App. 4—5 Stunden mit wasser- und säurefreiem Ä. extrahiert. Nach Verdampfung des Ä. bleibt das Santonin schwach gelblich gefärbt zurück. — Die von THOMS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **6**. 276; C. **96**. II. 1127) empfohlene Methode von KIPPENBERGER zum Nachweis des Santonins in Vergiftungsfällen ist kaum geeignet, weil das zur Extraktion der natürlichen Alkaloide aus Speiseresten, Leichenteilen etc. vorgeschriebene Tanninglycerin nur sehr wenig Santonin bei 40° löst.

Zum qualitativen Nachweis des Santonins hat Vf. eine sehr charakteristische Farbenrk. aufgefunden: 2—3 Tropfen alkoh. Santoninlsg. werden mit 1—2 Tropfen 2%ig. alkoh. Furfurollsg. vermischt u. mit 2 ccm konz. H_2SO_4 erwärmt; es entsteht eiue prachtvoll purpurrote Färbung, welche bei weiterem Erwärmen nach einander in karmoisinrot, blauviolett, tief dunkelblau und zuletzt schwarz übergeht.

Die Alkaloide, Glykoside etc., welche mit Furfurol und konz. H_2SO_4 scharfe

Farbenrkk. geben, sind nicht zahlreich; es gehören hierher Veratrin, Santonin, *Pikrotoxin* (violett) und *Piperin* (schön hellgrün, dann meergrün bis blaugrün, zuletzt indigoblau), ferner α- und β-Naphtol. (Arch. der Pharm. **235**. 401—14. 17/8. [30/6.) München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) v. SODEN.

A. Rupeau, *Direkter Nachweis von Pikrinsäure im Bier.* 1. Man nimmt zwei Probierröhren, giebt in die eine 10 ccm reines Bier, in die andere das gleiche Volum eines mit Pikrins. versetzten Bieres. In jedes Rohr läſst man nun 1 ccm 2%iger KCy-Lsg. u. 1 Tropfen NaOH-Lsg. flieſsen, erhitzt bis nahe zum Sd. u. beobachtet die Färbung. Die Isopurpursäureprobe zeigt noch 0,01 g Pikrinsäure in 1 l an. — 2. Pikraminsäureprobe zeigt noch 0,005 g Pikrins. in 1 l an. Als Reagens benutzt Vf. eine Mischung von 5 g $FeSO_4$, 5 g Weins., 200 W. und gesättigter NaCl-Lsg. — Man läſst auf 1—2 ccm Reagens vorsichtig 0,5 ccm Bier flieſsen, fügt 2 Tropfen NH_3 zu und schüttelt vorsichtig, daſs die drei Schichten nur 1 cm hoch in Kontakt sind. Bei Ggw. von Pikrins. entsteht eine ziegelrote oder rötliche Färbung. (Rev. intern. falsific. **10**. 125—26. Juli. [August].) HEFELMANN.

R. Dupouy, *Studien über Oxydationserscheinungen, welche durch verschiedene Milcharten hervorgerufen werden.* Vor kurzem (**97**. I. 1255) hatte Vf. eine Anzahl von Rkk. zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch angegeben u. zugleich erwähnt, daſs die ARNOLD'sche Guajakharzrk. nicht zu empfehlen sei. Fügt man jedoch H_2O_2 zu dem Reagens, welch' letzteres ohne Ggw. von Milch nicht bläut, so erscheint die Probe sehr brauchbar. Schon 0,000001 g H_2O_2 genügen, um die Färbung in einer Mischung von Guajakol und Magnesiaserum hervorzurufen. Wahrscheinlich hat ARNOLD ein Reagens benutzt, das eine langsame Oxydation am Licht erfahren hatte; bei langsamen Oxydationen treten bekanntlich häufig Spuren von H_2O_2 auf. Es ist aber vorteilhaft, dem Reagens direkt geringe Mengen H_2O_2 einzuverleiben. — Kuh-, Ziegen- und Schafmilch zers. H_2O_2 und liefern die vom Vf. beschriebene Farbenrk., Frauen-, Esels- und Hundemilch reagieren dagegen nicht. Bei der ersten Klasse verschwindet die Reaktionsfähigkeit plötzlich bei 78—79°. Fällt man aber Caseïn und Fett k. mit $MgSO_4$ oder HPO_3, so ist das Serum reaktionsfähig. HgO und Essigs. zusammen liefern ein inaktives Serum. In einer folgenden Arbeit will Vf. über die Natur des H_2O_2 zersetzenden Körpers berichten. (Rev. intern. falsific. **10**. 126—28. Juli. [August].) HEFELMANN.

C. Brandt, *Analyse des käuflichen Indigos.* Vf. ersetzt bei dem Verfahren SCHNEIDER's das Naphtalin durch Anilin, da beim Filtrieren der äth. Naphtalinlsg. Naphtalin auf dem Filter leicht auskryst., und groſse Mengen Ä. zum Auswaschen nötig sind. Man extrahiert 0,2 g Indigo im Soxhletextraktor mit Anilin $^1/_2$—1 Stde. lang und läſst erkalten. Das Indigotin kryst. aus. Alsdann setzt man W. und HCl zu, um alles Anilin als salzsaures Salz in Lsg. zu bringen, filtriert durch ein tariertes Filter ab, wäscht mit sd. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. aus und schlieſslich mit A., der höchstens 0,5% des Gesamtindigotins löst. In Javaindigo fand Vf. 84,25%, in Bengalindigo 67,5% Indigotin. (Rev. intern. falsific. **10**. 130—31. Juli. [August].) HEFELMANN.

Hurst, *Analyse von Seifen.* Man trocknet 5 g Seife bei 100°, bestimmt die Trockensubstanz, extrahiert den Rückstand zur Bestimmung von unverseiftem Fett und freien Fettss. mit PAe. und behandelt den Rückstand von der PAe.-Extraktion mit A. In der alkoh. Lsg. titriert man mit N.-S. und Phenolphtaleïn als Indikator die Ätzalkalien und nach dem Verd. mit W. und Verjagen des A. mit N.-S. und Methylorange als Indikator das gebundene Alkali. Darauf setzt man überschüssige S. zu, scheidet die Fettss. durch Sd. ab und bestimmt in der wss. Lsg. das Glycerin.

Zu diesem Zweck neutralisiert man die Lsg. mit NaCl, dampft zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit A., verjagt den A. und wägt das Glycerin. Die Fettsäuren werden getrocknet und gewogen, darauf in A. gel. und in der einen Hälfte der Lsg. durch Titrieren mit N.-Lauge das Molekulargewicht der Fetts., in der anderen Hälfte nach GLADDING Harz bestimmt. — In dem in A. unl. Rückstand lassen sich etwa vorhandenes Na_2CO_3, K_2CO_3, KCl, NaCl, Sulfate, Stärke etc. leicht nach bekannten Verff. bestimmen. (Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in der Trockensubstanz giebt viel zu niedrige Werte; das Trocknen der Fetts. müfste genau beschrieben werden, da sonst, zumal bei Kokosseife, grofse Fehler möglich sind. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **10.** 134. Juli. [August].) HEFELMANN.

Robert Arnstein, *Über die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn.* Unter Leitung von HUPPERT hat Vf. die HAYCRAFT'sche Methode in folgender Weise modifiziert. Im Mefscylinder werden 240 ccm Harn mit 30 ccm LUDWIG'scher Magnesiamischung versetzt u. mit $20^0/_0$igem Ammoniak auf 300 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrate werden je 125 ccm (100 ccm Harn entsprechend) mit 10 ccm LUDWIG'-scher ammoniakalischer Silberlsg. versetzt, der Nd. wird abgesaugt, mit ammoniakal. W. und schliefslich mit W. ammoniakfrei gewaschen, d. h. so lange, bis das Filtrat rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Im Nd. wird der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt, und zwar unter Verwendung von 15 ccm konz. Schwefels., 0,5 g Kupfersulfat und 10 g Kaliumsulfat. Eiweifshaltige Harne sind vorher durch Zusatz konz. Essigs. und Aufkochen vom Eiweifs zu befreien. Der Xanthinbasenstickstoff wird durch die Differenz des so gefundenen Alloxurstickstoffes u. des Harnsäurestickstoffes ausgedrückt. (Ztschr. physiol. Ch. **23.** 417—30. 28/8. [15/6.] Prag. Med.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

E. Riegler, *Neue gasvolumetrische Bestimmung des Harnstoffs.* Das Verf. beruht auf der Zers. des Harnstoffs durch MILLON's Reagens in gleiche Volume CO_2 und N:

$$CO(NH_2)_2 + HNO_2 + HNO_3 = CO_2 + N_2 + (NH_4)NO_3 + H_2O.$$

Die beiden Gase werden zusammen aufgefangen und aus dem Gesamtvolum die zers. Harnstoffmenge berechnet. — Als Entwicklungsgefäfs dient ein Probierrohr mit Hahntrichter- und Gasentbindungsrohr; letzteres ist mit einer Gasbürette mit beweglicher Niveaukugel verbunden. Man verwendet 1 ccm Harn und 2 ccm MILLON's Reagens. Dem App. ist eine Tabelle beigegeben, welche die Harnstoffmenge in 1000 ccm Harn bei den Beobachtungstemperaturen 10°, 15°, 20° und 25° angiebt und von 5 zu 5 ccm Gas fortschreitet. Diese Tabelle dient nur für klinische Zwecke. Für genauere Unterss. empfiehlt Vf. VANINO's Tabelle. (Pharm. Centr.-H. **38.** 579—80. 9/9. Jassy.) HEFELMANN.

Karl Dieterich, *Beiträge zur rationellen Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.* (Schlufs von S. 686.) Der spezielle Teil der Harzunters. wird abgeschlossen. Darauf werden in gleicher Weise die Gummiharze Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum u. Olibanum behandelt. Für jedes Individuum werden die Verff. zur Bestimmung von Asche, Säurezahl, Harzzahl, Verseifungszahl, sowie die Methode zur Bestimmung etwaiger sonstiger charakteristischer Bestandteile genau beschrieben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4.** 233—36. 5/9. Helfenberg.) HEFELMANN.

Alfred Ortmann, *Über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.* A. OBERMAYER hatte 1880 vorgeschlagen, den Milchzuckergehalt der Milch polarimetrisch in dem nach Ausfällung der Eiweifskörper mit *Trichloressigsäure* resultierenden klaren Filtrat zu bestimmen. Vf. hat nun dieses Verf. mit der bekannten SOXHLET'schen Methode (Ausfällung der Eiweifskörper durch $CuSO_4$-Lsg., Behandlung des Filtrates

mit FEHLING'scher Lsg. u. Reduktion des Cu_2O zu Cu) verglichen, und ferner Milch nach Zusatz von gewogenen Mengen reinen Milchzuckers nach beiden Verff. auf Milchzucker untersucht. Zur Polarisation werden 5 ccm Milch mit 5 ccm einer Lsg. von drei Gewichtsteilen kryst. Trichloressigs. in einem Gewichtsteil W. versetzt, im verkorkten Kölbchen unter öfterem Durchschütteln des Gemenges $^1/_2$ Stde. stehen gelassen und darauf durch ein trockenes Filter filtriert. — Es ergab sich in allen Fällen eine nahe Übereinstimmung der Resultate beider Verff., so daſs das polarimetrische Verf. als brauchbar erscheint. (v. RAUMER u. SPÄTH, welche die Eiweiſsstoffe mit Bleiessig ausfällten, erhielten in manchen Fällen durch Polarisation zu hohe Resultate und führen diesen Mehrbefund auf die Ggw. von Dextrinen in der Milch zurück. D. Ref.) (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **11.** 265—66. 22/8.) HEFELM.

A. Seyda, *Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Chloroform in Leichenteilen.* Die Methode ist eine kolorimetrische u. hat die bekannte, für Chlf. charakteristische rote Farbenrk. zur Grundlage, die man erhält, wenn man chloroformhaltige Fll. mit Resorcin und Lauge erwärmt. Die genannte Rk. wird einerseits durch die anderen in Leichenteilendestillaten auftretenden flüchtigen Stoffe, namentlich Ammoniak- und Schwefelaminbasen nicht beeinträchtigt, andererseits bewahrt sich die einmal hervorgerufene Farbstofflsg., bei gewöhnlicher Temperatur belassen, selbst nach 12 Stdn. ihre Intensität. — Die für die Bestimmung erforderlichen Fll. sind folgende: 1,4 g reines Chloralhydrat, enthaltend 1 g Chlf., werden in 1 l W. gel.; von dieser Lsg. werden 100 ccm nochmals auf 1 l verd., so daſs diese Vergleichslsg. das Chlf. in einer Verdünnung von 1 : 10000 enthält; 1 ccm = 0,1 mg Chlf. — 2. Resorcin in $10^0/_0$ig. wss. Lsg. — 3. Natronlauge in $25^0/_0$ig. Lsg. — Die Rk. wird ausgeführt, indem man z. B. je 10 ccm der Chloralhydratlsg. mit je 2 ccm der Resorcinlsg. u. je 1 ccm der Natronlauge mischt. Beide Proben werden in eine durchlöcherte Metallplatte (Kupferplatte eines Thermostaten) eingehängt und letztere auf ein konstant auf 80° C. temperiertes Wasserbad gestellt. Nach 10 Min. ist die Rk. beendigt. Ein längeres Verweilen der Fl. bei dieser Temperatur ist nicht schädlich. Bei einem Gehalte von 1,0 mg $CHCl_3$ wird die Lsg. dunkelrot; bei 0,5 mg $CHCl_3$ rosa; bei 0,1 mg $CHCl_3$ bräunlichrot. Bei letzterer Farbennuance liegt die äuſserste Empfindlichkeitsgrenze dieser Chloroformrk. — Die Ausführung der Methode an einem praktischen Beispiel gestaltet sich folgendermaſsen:

Die zerteilten Leichenorgane werden in einem entsprechend geräumigen Kolben mit weinsäurehaltigem W. zu einem dünnen Brei angerührt, so daſs die Rk. dauernd sauer bleibt, und sodann der Brei durch Einleiten von Wasserdämpfen und durch direktes Erhitzen auf dem Sandbade zum Sd. gebracht. Die hierbei sich verflüchtigenden Teile werden in einem Kühler verdichtet und in einer Vorlage (50 ccm-Kölbchen) gesammelt. Ist diese zu $^3/_4$ ihres Volums gefüllt, so wird die Vorlage gewechselt und die Dest. unterbrochen, nachdem der Nachweis geliefert ist, daſs die späteren Destillate keine Farbenrk. auf $CHCl_3$ mehr liefern. Das Destillat wird auf 50 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, von demselben je 10 ccm entnommen und in der vorstehend angegebenen Weise behandelt. Gleichzeitig werden fünf ausgesucht gleiche Reagenscylinder mit 1; 2,5; 5; 7,5 und 10 ccm der Chloralhydratlsg. und eine jede Probe mit je 2 ccm Resorcinlsg. und je 1 ccm Natronlauge beschickt, alle Proben auf gleiches Volum gebracht und wie oben behandelt. Nach 10 Min. beginnt die kolorimetrische Prüfung in der üblichen Weise. (Z. f. öffentl. Ch. **3.** 333—37. 8/9. [19/6.] Leipzig. Vortrag, gehalten auf d. Hauptvers. d. Verbandes selbständig. öffentl. Chemiker Deutschlands.) HAEFCKE.

Van Ledden-Hülsebosch, *Die mikroskopische Untersuchung der Exkremente.* Vf. hebt die hohe Bedeutung hervor, welche die mkr. Unters. von Exkrementen namentlich in gerichtlichen Fällen haben kann, da aus der Erkennung der pflanz-

lichen und tierischen Speisereste in den Fäces häufig wichtige Folgerungen gezogen werden können. Derartige Unterss. sind sehr interessant und lohnend. Vf. ist mit der Bearbeitung eines Handbuches über diesen Gegenstand beschäftigt. (Arch. der Pharm. **235**. 429—35. 17/8. [15/7.] Amsterdam.) v. SODEN.

Technische Chemie.

G. Langbein, *Elektrogravüre.* Vf. beschreibt ein von JOSEPH RIEDER in Thalkirchen bei München erfundenes Verf. zur Herstellung von Prägestempeln, Clichés u. dergleichen mittels elektrochemischen Verf. in Stahl ähnlich wie in Kupfer. Um beispielsweise das Relief einer Münze zu erhalten, bildet er dasselbe in Gips nach, und zwar so, dafs eine mehrere Centimeter lange Gipssäule entsteht, die in einer Hartgummihülse ruht. Dieser Gipsblock taucht in einen geeigneten Elektrolyten so ein, dafs die Seite mit der Abbildung des Reliefs aus der Fl. heraustritt. In den Elektrolyten taucht aufserdem eine Drahtspirale, die mit dem negativen Pole einer elektrischen Stromquelle verbunden ist. Die Gipssäule saugt sich mit der im Glase befindlichen Fl. voll. Legt man nun auf die Bildseite des Gipses ein Stück Stahl, das mit dem positiven Pol derselben Stromquelle verbunden ist, so wird durch die Thätigkeit des Stromes an denjenigen Stellen des Stahlstückes, die mit dem Gips in Berührung kommen, Metall gel. Durch die eigene Schwere sinkt das Stahlstück nach, bis alle Teile der aufliegenden Fläche mit dem Gips in Berührung kommen, wodurch die Copie des Reliefs erhalten wird. Schwierigkeiten boten die Wahl eines passenden Elektrolyten und der geeigneten Stromstärke. Als geeignet erwies sich eine Chlorammoniumlsg., die vor dem Arbeiten durch Eintauchen einer Eisenanode mittels des Stromes formiert wird. Spannung 10—15 Volt u. Stromstärke 0,2—0,5 Ampère pro Quadratzentimeter Arbeitsfläche. Zur Beseitigung des im Stahl enthaltenen Kohlenstoffs, welcher eine unreine Arbeitsfläche herbeiführt, nimmt RIEDER von Zeit zu Zeit das Metallstück ab, um es zu reinigen; nur mufs dann das Metallstück mit mathematischer Genauigkeit wieder aufgelegt werden. (Z. für Elektrochemie **4**. 139—140.) HAEFCKE.

Weinstatistik *für Deutschland.* IX. Die Kommission zur Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik referierte 1. über die Weinstatistik des Jahres 1895. Die wiedergegeben Tabellen enthalten die Ergebnisse der Unterss. folgender Weinbaugebiete. Rheinhessen (von MAYRHOFER ref.), Bergstrasse (von H. WELLER) incl. Odenwald und Oberhessen (von H. WELLER) Rheinpfalz (von HALENKE), Baden (von HESSLER), Lindau (von KELLERMANN), Württemberg (von ABEL), Unterfranken (von MEDICUS und OMEIS) und Elsafs-Lothringen (von BARTH ref.). Es wurde dabei betont, dafs es sich bei den Weinanalysen überwiegend um Jungweine handelt, was bei Benutzung des Zahlenmateriales zu beachten ist.

2. Besprechung der auf dem Gebiete der analytischen Methoden gemachten Erfahrungen, namentlich die Frage der Bestimmung des Extraktgehaltes. MÖSLINGER erörtert sein Verf. der Extraktbestimmung, mit welcher von ihm, HALENKE, BARTH und MAYRHOFER günstige Erfahrungen gemacht wurden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 286; C. **96**. II. 809). Die Kommission hat dieses Verf. angenommen.

3. Diskussion über die Beurteilung der mit Dextrosezucker hergestellten Weine. Die Versammlung fafste ihre Meinung über diesen Punkt dahin zusammen, dafs der bis jetzt im Handel vorkommende Dextrosezucker nicht von der Reinheit sei, dafs derselbe als technisch reiner Stärkezucker im Sinne des Weingesetzes zur Weinverbesserung verwendet werden darf.

Die 2. Sitzung galt ausschliefslich einer Besprechung der Frage der Abänderung des Weingesetzes im Hinblick auf die lebhaften Erörterungen, welche dieser Gegenstand in allen an dem Verkehr mit Wein interessierten Kreisen erfährt. (Z. anal. Ch. **36**. 413—96. 10/9.) PROSKAUER.

Arthur Bornträger, *Über den Gehalt des aus Süfsweinen nach der deutschen offiziellen Methode abgeschiedenen Glycerins an Zucker und Saccharin.* Eine Lösung von 22,5 g Invertzucker in 100 ccm Wasser wurde unter Anwendung von 96%igem A. und CaO nach Mafsgabe der BORGMANN'schen (österreichischen), der deutschen und italienischen Glycerinbestimmungsmethode für Süfsweine behandelt. Aus der Zuckerlsg. wurden pro 100 ccm vermeintliches Glycerin erhalten: nach der italienischen 0,078 g; nach der deutschen 0,066 g; nach BORGMANN 0,024 g. Diese Rückstände hinterliefsen beim Aufnehmen mit W. einen fettigen Rückstand und enthielten stets $<$0,01 g reduzierenden Zucker. Hiernach wäre das Verf. von BORGMANN am geeignetsten. In Anbetracht der möglichen Saccharinbildung aus Dextrose oder Lävulose durch Einw. des CaO, sowie der leichten Löslichkeit des Saccharins in Ä. ist bei dem deutschen Verf. (NESSLER-BARTH) der Überschufs an CaO zu beschränken und möglichst schnell zu arbeiten. Vf. giebt A., Zucker u. Glycerin von 28 schon früher von ihm untersuchten Süfsweinen an, woraus sich ergiebt, dafs die Gefahr der Saccharinbildung bei der deutschen Methode nicht allzu grofs ist. Die erste Extraktion des Zuckerkalkes mit 96%igem A. soll in der Kälte ausgeführt werden, um Glycerinverluste durch Verspritzen zu verhüten. (Chem.-Ztg. **21**. 693 bis 695. 1/9.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Carles, *Die flüchtigen Säuren des Weines.* Essigs., Butters. und Valerians. sind bekanntlich keine Traubenbestandteile und bilden sich bei einer wissenschaftlich geführten Vergärung des Mostes nur in Spuren. In der Praxis, wo man nicht Reinhefen benutzt, entstehen dieselben bekanntlich in gröfserer Menge, zumal wenn die Temperatur unter 32° sinkt. Aufser der Temperatur der Gärkufe spielt auch die Acidität des Mostes eine grofse Rolle. Der Gehalt an flüchtigen SS. ist indirekt proportional der ursprünglichen Acidität des Mostes, wie GAYON und Vf. nachweisen konnten. Die schädliche Wirkung der die Hefe verunreinigenden Mikroben hört jedoch mit vollendeter Gärung noch nicht auf, wenn man die Weinprodukte nicht pasteurisiert. Unter allen Umständen empfiehlt es sich, die flüchtigen SS. im Jungwein zu bestimmen, um zu erfahren, ob man Weinkrankheiten zu befürchten hat oder nicht, und um geeignete Präventivmafsregeln zu treffen. (Rev. intern. falsific. **10**. 138—40. Juli. [August].) HEFELMANN.

Y. Nishimura, *Die Chemie der Soja-Saucen-Fabrikation.* Vf. hat die Fabrikation der Soja-Sauce, welche in jedem Jahre in Mengen von mehr als 2 Millionen Hektolitern in Japan hergestellt wird, eingehend studiert. Die Soja-Sauce wird aus Weizen (mitunter auch aus Gerste), der Soja-Bohne und einer Salzlsg. durch einen langsam verlaufenden Prozefs hergestellt, welcher 1—2 Jahre und oft noch mehr Zeit beansprucht. Vf. unterscheidet vier Hauptstadien in der Fabrikation: 1. die Zubereitung des Weizens und der Soja-Bohne; 2. die Zubereitung der Soja-Koji; 3. der Reifungsprozefs; 4. das Abpressen u. Kochen. Die einzelnen Manipulationen der Fabrikation werden eingehend beschrieben und durch Analysen der verschiedenen Zwischen- und Endprodd. erläutert. (Imp. University, College of Agriculture, Bull. **3**. 191—206. Juni. Tokio.) HAEFCKE.

J. Okumura, *Beiträge zur Chemie der Saké-Brauerei.* Im ersten Teil der Arbeit beschreibt Vf. eingehend das gegenwärtige Verf. der Saké-Brauerei, er kommt zu dem Schlufs, dafs es wünschenswert sei, mit Reinkulturen von Saké-Hefe zu arbeiten und den Maischprozefs von dem Fermentierungsprozefs zu trennen, um eine sicherere

Arbeit und die Vermeidung der gegenwärtig so häufig beobachteten Verluste zu erreichen. — Im zweiten Teil behandelt Vf. den Verlust an Stärke bei der Sake-Brauerei. Derselbe wird bedingt durch das Waschen des Reises, um ihn von den Resten der Kleie etc. zu befreien. Vf. rät zu einer Wiedergewinnung der 0,469% Stärke, welche hierbei in Verlust geraten u. bei der Verwendung von 7,5 Millionen Hektolitern oder 7% der ganzen Reisernte zur Sake-Brauerei schon eine Rolle spielen. Einen weiteren Verlust an Stärke verursacht das unvollkommene Maischen. — Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Beobachtungen über das Hauptenzym des Kojipilzes (Aspergillus Oryzae). Es wird die Bereitung desselben beschrieben, sowie die vom Vf. studierten Einflüsse von organischen SS., unorganischen SS., Ätzkali, Hitze und Guajaktinktur auf dasselbe. (Imp. University, College of Agriculture, Bull. **3.** 207—20. Juni. Tokio.) HAEFCKE.

K. Yabe, *Über den Ursprung von Sake-Hefe (Saccharomyces Sake).* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Resultat, dafs die Quelle der Hefe in dem Reisstroh zu suchen ist, welches zur Herstellung der Matten benutzt wird, mit denen das Koje bedeckt wird. (Imp. University. College of Agriculture. Bull. **3.** 221—24. Juni.) HAEFCKE.

T. Nakamura, *Über das Verhalten von Hefe bei hoher Temperatur.* Vf. fand bei seinen mit Hefereinkulturen angestellten Verss., dafs bei 25 Min. langem Erhitzen eine Temperatur von 50° die Grenze bildet, über welche hinaus nicht allein die Gärkraft, sondern auch alle anderen Lebensfunktionen zerstört werden. Weitere Unterss. über den Einflufs verschiedener Verbb. auf die Widerstandsfähigkeit der Hefezellen gegen Hitze erstreckten sich auf destilliertes W., PASTEUR's Lsg. (10% Rohrzucker und 0,5% Fleischextrakt), 10%ig. Rohrzuckerlsg., 0,5%ig. Fleischextraktlsg., 1-, 2-, 3-, 5-, 10%ig. Kochsalzlsg., 1-, 2-, 3-, 5-, 10%ig. Natriumnitratlsg., die gleichen Lsgg. von Natriumsulfat und Dinatriumphosphat. Die Temperatur betrug 50° u. die Dauer der Einw. 30 Min. Es ergab sich, dafs nur Fleischextrakt, NaCl und $NaNO_3$ eine Zunahme des Widerstandes gegen die Hitze bewirkten. (Imp. University. College of Agriculture. Bull. **3.** 227—30. Juni.) HAEFCKE.

K. Yabe, *Über zwei neue Arten von roter Hefe.* Vf. beschreibt zwei neue Arten von Rosahefe, deren eine er Saccharomyces japonicus und die andere Saccharomyces Keiskeana nennt, und welche beide vom Reisstroh und Reisboden stammen. (Imp. University. College of Agriculture. Bull. **3.** 233—36. Juni.) HAEFCKE.

H. Amsel, *Über ungekochte Leinölfirnisse.* In Forts. seiner Verss. über harzsaure u. leinölsaure Metalloxyde (Z. angew. Ch. **1897.** 303. 344; C. **97.** I. 1188; **97.** II. 76) prüfte Vf. eine gröfsere Anzahl selbst dargestellter ungekochter Leinölfirnisse. Als „ungekochte Leinölfirnisse" betrachtet Vf. solche, die durch Erhitzen, bezw. Auflösen von harzsauren oder ölsauren Metalloxyden mit, bezw. in Leinöl erhalten worden (also nicht gekocht) sind. Die in Tabellen gegebenen Resultate lassen erkennen, dafs nach der Untersuchungsmethode des Vf.'s (Z. angew. Ch. **1895.** 73 u. 262; C. **95.** I. 624. 1192) gekochte u. ungekochte Leinölfirnisse leicht unterschieden werden können, und dafs Bestimmung der Trockenfähigkeit ein sicheres Mittel für Beurteilung der Brauchbarkeit ist. Zur *Unterscheidung von Harzöl u. Mineralöl im Firnis* empfiehlt Vf., das Präparat mit Zinkweifs anzurühren; bei Ggw. von Harzöl dickt die Masse binnen 24 Stunden käseartig ein, bei Ggw. von Mineralöl tritt dies nicht ein. *Baumwollsamenöl im Leinölfirnis* verursacht, dafs das mit Zinkweifs streichrecht verriebene Präparat bei $>10\%$ Baumwollsamenöl bei 24-stündigem unbedeckten Stehen käseartig fest wird, bei $<10\%$ immerhin noch ein charakteristisches anormales Aussehen zeigt. Bei harzhaltigen (Kolophonium-) Firnissen beobachtete Vf. weder mit Blei-,

noch mit Zinkweiſs ein Eindicken. In Dick-, Stand- u. Anlegeölen läſst sich Harz weder durch die Säurezahl, noch durch Bestimmung des Alkohollöslichen erkennen. Zur Ermittelung der Trockenfähigkeit giebt der Verfasser seinem Verfahren als einfacher und schneller vor dem von KISSLING den Vorzug; dagegen benutzt er dies letztere zur Unterscheidung von ozonisiertem und rohem Leinöl. Auch für Firnisse, die binnen 24 Stunden nicht trocknen, wendet der Verfasser das Verf. KISSLING's an, indem 2—$2^1/_2$ g Substanz in gleichgroſsen, etwa 6 cm Durchmesser habenden Porzellanschalen direktem Sonnenlicht, sowie diffusem Licht ausgesetzt wurden. Die eingehenden Verss. über die Trocknung bestätigen die früheren Angaben des Vf.'s über Einfluſs von Licht und Temperatur, sowie die Erfahrung, daſs reiner, guter Leinölfirnis in 24 Stunden unter allen Umständen trocknen muſs. Aus denselben Verss. folgert Vf., daſs hinsichtlich der Trocknung die ungekochten Firnisse den gekochten vorzuziehen seien. Ein Nachkleben trat bei den ungekochten Präparaten des Vf.'s nicht auf. Ozonisierte Firnisse trockneten im allgemeinen langsamer als gekochte, zeigen aber nach dem Trocknen eigenartig schönen, lackartigen Glanz. (Chem.-Ztg. **21**. 690—93. 1/9. Lab. d. Malerbundes. Kiel.) SCHMITZ-D.

Giuseppe Teyxeira, *Charakterisierung der hauptsächlichen Teerfarbstoffe.* Eine Zusammenstellung der Handelsnamen, wissenschaftlichen Namen, Summenformeln, physikalischen und chemischen Eigenschaften der hauptsächlichen Handelsfarbstoffe (Boll. Chim. Farm. **36**. 513—17. 1/9. Perugia. Städt. chem. Labor.) FROMM.

M. Tortelli, *Über das Gelsolin.* Gelsolin ist ein Faserstoff, welcher aus den Ästen des Maulbeerbaumes (Gelso) durch ein Verf. von PASQUALIS (Behandlung mit verd. Alkalien) gewonnen wird. Dieser Faserstoff kann gesponnen und verwebt werden. Vf. untersucht diesen Stoff auf seine Verwendbarkeit und seine Charakteristik mikroskopisch, mikrochemisch, physikalisch u. chemisch, bestimmt seine Absorptionsfähigkeit für Säuren, Alkalien und Farbstoffe und kommt zu dem Schluſs, daſs das Gelsolin als Faserstoff ausgezeichnet verwendbar ist und dem Leinen und der Baumwolle nahesteht. (Ann. d. Lab. chim. centa. d. Gabelle **3**. 59—106. Mai. Rom.) FROMM.

A. Bartel, *Untersuchung über lohgare Leder und deren Zusammensetzung.* Die vorliegende Publikation enthält eine Wiedergabe und Besprechung der Unterss. lohgarer Leder, welche im Laufe der letzten Jahre im Tharander Laboratorium ausgeführt wurden. Die in 16 Unterabteilungen eingereihten Leder werden in folgende Hauptgruppen eingeteilt: Sohlleder; Vacheleder u. unzugerichtete Riemenleder; zugerichtete Riemenleder; Blank-, Zeug- u. Geschirrleder; Oberleder; beschwerte und verschiedene sonstige lohgare Leder. Im ganzen handelt es sich um 246 Nummern. — Neben der chem. Analyse wird bei der gröſseren Anzahl der untersuchten Leder das D. angegeben, da dieses für die Beurteilung, namentlich lohgarer Unterleder, eine wesentliche Eigenschaft ausmacht. Es werden die verschiedenen zur Bestimmung des D. im Leder angewandten Methoden beschrieben. Als mittleres D. für diese Leder ergiebt sich aus den Feststellungen von 94 Ledern 1,012; Grenzen sind 0,700 und 1,207, je nach Zurichtung und Gehalt des Leders an Extraktstoffen. — Es folgt sodann die Beschreibung der angewandten Analysenmethoden. Bestimmt wurde in allen Fällen: Wassergehalt, Rohasche, Fett, organische Extraktstoffe (Gerbstoff, Nichtgerbstoffe), Ledersubstanz (gebundener Gerbstoff, Hautsubstanz), Extraktasche, Zucker, Gesamtgerbstoff, Stickstoff im Leder, Stickstoff in aschefreier, trockener Ledersubstanz, Durchgerbungszahl, Rendementzahl und Dicke. In einzelnen Fällen wurde auch Schwefels. und Kalk bestimmt und die Eigenschaften und der F. des gewonnenen Fettes ermittelt. Die gesamten Resultate sind in umfangreichen Tabellen übersichtlich zusammengestellt. (DINGL. Pol. J. **305**. 65—72. 89—95. 114—18. 138—44. 161—68. 185—92; Sepp. v. Vf.) HAEFCKE.

Bibliographie.

Etard, A., Les nouvelles Théories chimiques. 2. édition. Paris 1897. 8. Mark 2,20.

Fischer, E., Taschenbuch für Pflanzensammler. 10. Auflage. Leipzig 1897. 12. VIII u. 344 SS. m. 3 kolorierten Tafeln u. Abbildungen. Leinenband. Mark 2,80.

Gnehm, G., Die Anthracenfarbstoffe. Braunschweig 1897. gr. 8. III u. 114 SS. mit 9 Abbildungen. Mark 3.

Guinchant, J., Etude sur la Fonction acide dans les Dérivés méthéniques et méthiniques. Caen 1897. 8. 190 SS. Mark 5.

Hauck, W. T., Die galvanischen Batterien, Akkumulatoren und Thermosäulen. Beschreibung der hydro- u. thermoelektrischen Stromquellen, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. 4. Auflage. Wien 1897. 8. mit 110 Abbildungen. Mark 3.

Januschke, H., Das Prinzip der Erhaltung der Energie und seine Anwendung in der Naturlehre. Leipzig 1897. gr. 8. X und 455 SS. mit 95 Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.

Lutz, L. C., Contribution à l'étude chimique et botanique des Gommes. Lons-le-Saulnier 1895. 8. 94 pg. av. planches en noir et en couleur.

Monnet, E., Sur l'étude calorimétrique complète d'un Sel. Bordeaux 1897. 8. 103 SS. Mark 5.

Pictet, A., La Constitution chimique des Alcaloïdes végétaux. 2. édition. Paris 1897. 8. VII et 421 pg. Mark 10,50.

Plattner, C. F., Probierkunst mit dem Lötrohre. Eine vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohruntersuchungen. 6. Auflage, bearbeitet von F. KOLBECK. Leipzig 1897. gr. 8. XVI u. 488 SS. mit 72 Abbildungen. Mark 10.

Reychler, A., Les Théories physico-chimiques. Paris 1897. 8. 286 pg. av. figures. Mark 5,20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. AHRENS. Band II. Heft 6 u. 7: WISLICENUS, W., Über Tautomerie. Stuttgart 1897. gr. 8. SS. 187—256. Mark 2.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren und Apparate, n. gen. **Podewils'sche Fäkalextraktfabriken**, München, *Rotierendes Dampfgefäfs mit Kippvorrichtung.* (DRP. 91 713. 22/5. 96.)

Oskar Guttmann, London, *Füllkörper für Reaktionsapparate.* Die im wesentlichen kugelförmigen Füllkörper aus Glas etc. sind im Inneren hohl und mit Durchbohrungen u. eingezogenen Rändern versehen. In jeder Lage des Füllkörpers kann er daher eine gewisse Menge der absorbierenden Fl. in sich aufnehmen und von den betreffenden Gasen innen und aufsen bestrichen werden. (Patentbl. **18**. 503. DRP. 91 815. 9/7. 96.)

Paul Schulz, Charlottenburg, *Vorrichtung zum Heben von Salzsoole, Petroleum etc. mittels Prefsluft.* (DRP. 91 886. 25/1. 96.)

G. Möller, Berlin, *Trockenvorrichtung.* Bei dieser Trockenvorrichtung wird das Trockengut in einen stark bewegten, erhitzten Luftstrom gebracht, von demselben mitgerissen u. durch ein Rohr oder unmittelbar in eine Trockenkammer geschleudert, in welcher das trockene Material zu Boden fällt, während die Luft sich von dem Material trennt. (Patentbl. **18**. 537. DRP. 91 889. 1/9. 96.)

Felix Franke, Spandau, *Deckelverschlufs für Rohre, Retorten etc.* (DRP. 92 083. 13/6. 96.)

Schramm, Gnaschwitz, Station Singwitz, *Vakuumtrockenapparat.* Um die Bedienungsmannschaft an Vakuumtrocknern vor Explosionsgefahr u. vor giftigen Gasen zu schützen, wird die den App. verschliefsende Schiebethür pendelartig so aufgehängt, dafs sie bei geschlossenem App. von ihrer Schwerpunktslage seitlich abweicht. Sobald sich der Luftdruck innerhalb und aufserhalb des App. ausgleicht, pendelt die Thür in ihre tiefste Schwerpunktslage zurück und wird durch ein Gegengewicht zur Seite gezogen, so dafs der Vakuumapp. dauernd geöffnet ist. (Patentbl. **18.** 516. DRP. 92168. 28/10. 96.)

Cie. Internationale des Procédés Adolphe Seigle, Paris, *Destillationsapparat.* (DRP. 92171. 11/10. 95.)

L. A. Philippe, Paris, *Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Filterflächen.* Eine Filterfläche wird dadurch von dem beim Filtrieren auf ihr abgelagerten Nd. oder Schlamm befreit, dafs man gegen sie eine Fl. unter Druck in Form eines flachen, messerförmigen Strahles leitet und so den Nd. in Form eines Blattes gleichsam abschält. Der Strahl tritt entweder in einfacher Gestalt aus einem seiner ganzen Länge nach aufgeschnittenen Rohre oder aber doppelt aus einer Rinne von U- oder V-förmigem Querschnitt mit einem derartig angeordneten Deckelstück aus, dafs zwischen Rinne und Deckel zwei ganz schmale Spalten oder Schlitze entstehen. Die Einrichtung dient z. B. zum Reinigen der Filterrahmen einer Filterpresse. (Patentbl. **18.** 538. DRP. 92367. 24/1. 96.)

Arthur Major Hugill u. John Overton i. F. R. Sumner & Co. und **Robert Henry Colley**, Liverpool, *Apparat zum Erhitzen, Verdampfen und Konzentrieren von Flüssigkeiten.* Der Verdampfapp. besteht aus einer geneigten, in der Neigung verstellbaren Fläche, die aus den nebeneinandergelegten Windungen eines Heizrohres gebildet wird, und über welche die zu verdampfende Fl. herabrinnt. Die Gröfse des verstellbaren Gefälles bestimmt die Dauer des Herabfliefsens u. damit die Schnelligkeit der Verdampfung. (Patentbl. **18.** 518. DRP. 92467. 7/8. 96.)

Dirk Byl de Broe, Wurzen i. S., *Verfahren zur Reinigung verflüssigter Gase.* Um aus einem Gemenge verflüssigter Gase das mit dem niedrigsten Siedepunkt zu entfernen, also z. B. den Stickstoff aus damit verunreinigter Kohlens., läfst man das Gemisch langsam durch verschiedene Flaschen fliefsen, die in ihrer oberen Hälfte durch geeignete Mittel wärmer erhalten werden, als in ihrer unteren. Es verdampft dann vorzugsweise der Stickstoff, der oben durch Ventile abgeführt wird; die gereinigte Kohlens. wird am Boden der letzten Flasche abgezogen. (Patentbl. **18.** 541. DRP. 92468. 1/11. 96.)

Georges J. J. Caton, Château du Cormier, Corme Ecluse, Charante Inférieure Frankreich, *Vorrichtung zum Mischen gasförmiger Körper.* Die zu mischenden Gase treten durch eine grofse Anzahl Röhrchen in den Mischraum ein. Da die Röhren gegeneinander gerichtet sind, so findet ein rasches Mischen der Gase statt, das durch ein Sieb, welches die Gase vor ihrem Austritt aus dem Mischraum passieren müssen, noch befördert wird. Die Vorrichtung soll besonders zum Mischen von Leuchtgas mit Luft dienen, wie dies bei dem Gasglühlicht erforderlich ist. (Patentbl. **18.** 518. DRP. 92586. 23/11. 95.)

Leo Cohn, Breslau, *Vorrichtung zum Anzeigen des Auftretens schädlicher Gase in Bergwerken, chemischen Fabriken und ähnlichen Anlagen.* Ein in den Stromkreis einer Bogenlampe, welche ohne Schutzglocke, bezw. nur von einem DAVY'schen Sicherheitsnetze umgeben ist, eingeschaltetes Ampèremeter schliefst beim Überhandnehmen von Stickstoff u. daraus resultierendem Schlechterbrennen der Lampe mittels des Zeigers einen elektrischen Alarmstromkreis. (Patentbl. **18.** 497. DRP. 92625. 2/11. 95.)

Fellner & Ziegler, Bockenheim bei Frankfurt a. M., *Drehbare Trommel mit Förderschnecke.* Innerhalb der drehbaren Trommel ist längs der cylindrischen Wand eine Transportschnecke angeordnet, die durch einen Ansatz der Retorte nach aufsen

führt, so dafs durch diesen Ansatz, der mit einem radial zur Retorte nach aufsen gerichteten und verschliefsbaren Stutzen versehen ist, bei höchster Lage der Transportschnecke die Füllung und bei niedrigster Lage der Schnecke die Entleerung der Trommel bei Luftabschlufs bewirkt werden kann. (Patentbl. **18**. 498. DRP. 92711. 7/4. 95.)

Franz Brandenburg, Lendersdorf bei Düren, Rhld., *Calcinier- oder Röstapparat*. Das Calcinier- oder Röstgut wird beliebig lange Zeit durch zwei parallel nebeneinander liegende Röstpfannen hindurch transportiert, bis es genügend calciniert etc. ist. (Patentbl. **18**. 541. DRP. 92754. 5/5. 96.)

Alex. Kumpfmiller, Höcklingsen bei Hemer, und **Ernst Schultgen**, Iserlohn, *Verfahren und Apparat zum gleichzeitigen Auslaugen u. Verdampfen*. (DRP. 92790. 10/7. 96. — Zus.-Pat. zu 90071. 16/2. 96.; vgl. C. **97**. I. 1040.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Anwendung des Verfahrens nach Patent 78749, zur Absorption von Gasen*. Das Verf. nach dem Hauptpatent soll in der Weise ausgeführt werden, dafs man solche Fll. oder Materialschichten verwendet, die geeignet sind, die Bestandteile der darüber hinweggeführten Gase gemeinschaftlich oder getrennt zu absorbieren. Es sollen beispielsweise Feuerungsgase von Kesselfeuerungen nicht allein von Staub befreit, sondern auch die darin enthaltenen schädlichen Beimengungen absorbiert und gesammelt werden. (Patentbl. **18**. 478. DRP. 92793. 4/8. 96. — Zus.-Pat. zu 78749. 9/10. 92.; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 248.

Joseph Blank, Heidelberg, *Gegenstromkühler*. (DRP. 92878. 25/10. 96.)

Bernhard v. Schenk, Heidelberg, *Verfahren zur Herstellung eines Kupferkalkpulvers für Bordelaiser Brühe*. Vier Teile eines ungelöschten, hydraulischen Kalkes werden mit 2 Tln. krystallisiertem Kupfervitriol gemengt; das Gemenge wird gemahlen u. durch ein engmaschiges Sieb getrieben. Die Siebfeine wird unter stetem Umrühren auf etwa 125° erhitzt und unter Zuhilfenahme eines weitmaschigen, schnell rotierenden Siebes rasch abgekühlt. Auf 100 l W. werden etwa 6 kg dieses Pulvers zur Herstellung von Bordelaiser Brühe angewendet. (Patentbl. **18**. 526. DRP. 93001. 9/2. 96.)

Fritz Tiemann, Schottwitz bei Breslau, *Verfahren zum Trocknen oder Glühen körniger, pulveriger oder schlammiger Massen*. Man bringt die zu calcinierende M. in Hohlkugeln aus Metall, die an einer Stelle offen sind. Dann schichtet man die Kugeln, deren Durchmesser 200 mm für gewöhnlich nicht übersteigt, in einem Schachtofen auf und führt die Heizgase von unten zu. Beim Betrieb findet daher ein Vortrocknen in den oberen Schichten statt, auf die man in dem Mafse neue Kugeln aufgiebt, als man diese unten entfernt. Die Beschickung rückt dabei von selbst nach unten vor, und die eingefüllte M. wird zunächst getrocknet, dann calciniert. Da die Heizgase die zu calcinierende M. nicht selbst bestreichen, so geht der Prozefs viel rascher und leichter vor sich; die Zers. des kohlensauren Strontians z. B. erfolgt bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur. (Patentbl. **18**. 542. DRP. 93114. 7/1.)

Harry Richmond Chubb, Greenwich, County of Kent, *Apparat zum Filtrieren. Kondensieren u. Absorbieren von Luft, Rauch oder anderen Gasen, sowie zum Kühlen oder Erhitzen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten*. Der App. bezweckt, Gase u. Fll. in innige Berührung mit einander zu bringen, und kann zum Filtrieren, Kondensieren und Absorbieren von Gasen, sowie zum Erwärmen oder Kühlen von Fll. benutzt werden. Er besteht im wesentlichen aus einer wagerechten, halb in Fl. getauchten Trommel, deren Wandung aus filtrierendem Material zusammengesetzt ist. Ein Ventilator drückt das zu behandelnde Gas in das Innere der Trommel u. von da durch die stets benetzte Trommelfilterwand. (Patentbl. **18**. 590. DRP. 93306. 9/5. 96.)

Elektrochemie. **W. Stepney Rawson**, London, *Elektrolytisches Bad zur Zinkfällung aus alkalischer Lösung*. Das Bad enthält aufser der Kathode und den gelochten unl. Anoden noch zwei durchlässige, mit Zink angefüllte Eisenbehälter, die zur Anreicherung des entzinkten Bades dienen. Diese geht selbstthätig vor sich, sobald der elektrische Stromkreis zwischen Anode und Kathode geöffnet wird. (Patentbl. **18**. 524. DRP. 92244. 21/11. 96.)

Monterde, Chavant & George, Lyon, *Elektrodenplatten für elektrische Sammler.* Die cylinderförmigen Elektroden sind mit schwalbenschwanzförmigen Ringnuten zur Aufnahme der wirksamen M. versehen. Die negative Elektrode hat breitere u. tiefere Nuten, um ein Viertel mehr aktive M. aufzunehmen, als die positive Elektrode, und ist mit einer Hülle aus durchbrochenem Bleiblech bekleidet. (Patentbl. **18**. 482. DRP. 92328. 11/3. 96.)

Fr. Schneider, Triberg im Schwarzwald, *Elektrode für elektrische Sammler.* Die mit wirksamer M. teilweise gefüllten Röhren werden derartig übereinander geschichtet, dafs der oberhalb der Füllung befindliche durchbrochene Teil mit der darüber befindlichen Röhre verbunden ist. Hierbei kann die Stromzuleitung auch durch metallene Tröge, welche an der Innenseite mit Bändern oder Ansätzen versehen sind u. seitlich in die übereinander geschichteten Röhren eingeschoben werden, gebildet werden. (Patentbl. **18**. 482. DRP. 92438. 13/10. 96. — Zus.-Pat. zu 91137. 27/5. 96.; vergl. C. **97**. II. 399.)

Pierre Eugène Secrétan, Paris, *Elektrode mit einer mehrteiligen Stromzuleitungskappe.* Da die Kohleelektroden im Querschnitt fast nie eine vollkommen regelmäfsige Gestalt haben, z. B. runde Kohleelektroden meistens mehr oder weniger länglich gestaltet oder an einzelnen Stellen abgeflacht sind, so besteht gemäfs der Erfindung die Stromzuleitungskappe, um eine möglichst vielseitige Berührung zwischen ihr und der Elektrode zu erreichen, aus mehreren entweder gelenkigen oder federnden Backen, die entweder durch das Einschrauben der Elektrode zwischen dieselben oder durch Verschrauben einer Mutter auf einem in das obere Ende der Kappe eingeschraubten Kupferstab oder durch einen um die federnden Backen gelegten Ring vermittels zwischen diesem oder den Backen eingetriebener Keile oder endlich durch eine Schelle gegen die Elektrode angeprefst werden. (Patentbl. **18**. 535. DRP. 92811. 20/6. 96.)

Richard Linde, Berlin, *Verfahren zur Bindung der wirksamen Masse für elektrische Sammler.* Die Bleioxyde, besonders Mennige, werden mit mäfsig konz. Lsgg. von Aloïn, Cantharidin, Cardol, Quassiin und Santonin innig gemischt. Die so erhaltene M. wird in geeignete Träger eingetragen und erhält durch Trocknen in gewöhnlicher Temperatur ein festes Gefüge. Das Formieren erfolgt in verdünnter Schwefelsäure. (Patentbl. **18**. 483. DRP. 92729. 17/10. 95.)

Albrecht Heil, Fränkisch-Crumbach, *Elektrischer Sammler mit Braunstein-Kohleelektrode und chlorhaltigem Elektrolyt.* Der Sammler setzt sich zusammen aus einer mit Bleipulver bedeckten Bleielektrode und einer Braunstein-Kohleelektrode, sowie einem chlorhaltigen stickstofffreien Elektrolyten und hat gegenüber bekannten Zusammenstellungen die Vorteile, ohne Schaden Kurzschlüsse auszuhalten u. im Zustande der Ruhe nicht durch Lokalstrombildung einen Teil der Ladung zu verlieren. (Patentbl. **18**. 484. DRP. 92885. 21/8. 96.)

Wilhelm Alexander Boese, Berlin, *Ausführungsform des durch Patent 78865 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler.* Die Bleioxyde werden mit alkoholischen, ätherischen oder Benzollsgg. von phenolartigen Körpern, wie der Carbols., Pyrogalluss., den Kresolen, Naphtolen, dem Anthrol, Brenzkatechin und Tannin gemischt, zu Platten geformt und letztere nach dem Trocknen in verd. Schwefels. getaucht. (Patentbl. **18**. 521. DRP. 93043. 9/9. 94. — Zus.-Pat. zu 78865. 20/9. 92.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 247.)

Oskar Rothmund, Edler von Burgwall und **Leopold Ofenschüfsl**, Wien, bezw. Prag, *Primärelement mit regenerierbarer positiver Elektrode.* Das Element kann trocken zum Gebrauchsorte gebracht und hier durch Aufgiefsen von reinem W. in Betrieb gesetzt werden. Zu diesem Zweck werden die aus Bleisuperoxyd bestehenden Ableitungselektroden mit einer erregenden Fl., wie konz. Schwefels. oder einer konz. Lsg. von Pottasche, Natron- oder Kalilauge oder Chroms. versetzt und getrocknet. Als Lösungselektroden werden Blechstreifen von amalgamiertem Zink, Aluminium, Magnesium oder Eisen verwendet. (Patentbl. **18**. 577. DRP. 93427. 25/10. 96.)

Aufbereitung. **Orrin Burton Peck**, Chicago, *Scheidezentrifuge.* (DRP. 92161. 8/10. 95.)

John Price Wetherill, South Bethlehem, Pennsylvania, V. St. A., *Verfahren nnd Vorrichtungen zur magnetischen Aufbereitung.* Während bis jetzt nur Magneteisenstein und Magnetkies magnetisch aufbereitet werden konnten, bezweckt das vorliegende Verf. die Aufbereitung schwach magnetischer Substanzen, wie Roteisenstein, Spateisenstein, Raseneisenstein, Titaneisenstein etc., ohne jegliche vorbereitende Behandlung (Rösten). Es wird zu diesem Behufe das aus schwach magnetischen und unmagnetischen Teilen bestehende, zerkleinerte Gut durch oder unmittelbar unter einem magnetischen Felde von so grofser Intensität geführt, dafs die schwach magnetischen Substanzteilchen noch eine Ablenkung aus ihrer Bewegungsbahn erleiden. (Patentbl. **18**. 539. DRP. 92212. 3/3. 96.)

Orrin Burton Peck, Chicago, *Scheidezentrifuge.* (DRP. 92453. 8/10. 95.)

Wasserreinigung. **James Wilson**, Wandsworth, Grafsch. Surrey, England, *Sich selbst reinigendes Filter.* Sobald bei diesem Filter sich eine gewisse Menge Filtrat angesammelt hat, werden Schwimmer gehoben, die verschiedene Ventile in der Weise umstellen, dafs der Rohwasserzulauf abgesperrt wird, dagegen eine gewisse Menge des filtrierten W. in entgegengesetzter Richtung durch das Filter tritt und dieses ausspült. (Patentbl. **18**. 499. DRP. 91827. 7/6. 96.)

A. Reinecken, Düsseldorf, *Kipptrog für Wasserreinigungsapparate.* Um die Bremsung der niedergehenden Kolben der Kippvorrichtung nach Patent 79163 noch allmählicher folgen zu lassen, giebt man der den Cylinder füllenden Fl. statt nur eines Austritts, wie nach dem Hauptpatent, deren zwei, eine obere gröfsere u. eine darunter befindliche kleinere. Der herabgehende Kolben drückt somit die Fl. zunächst durch zwei seitliche Öffnungen des Cylinders hinaus; von einer gewissen Stellung ab hat jedoch der Kolben die obere gröfsere Austrittsöffnung selbst verschlossen, so dafs der entweichenden Fl. nur noch ein einziger Weg durch die untere kleinere Öffnung übrig bleibt, der Kolben mithin sich nur noch langsamer als vorher senken kann. (Patentbl. **18**. 516. DRP. 92027. 11/3. 96. — Zus.-Pat. zu 79163. 21/6. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 307.)

William Birch, Manchester, *Schlammentwässerer.* (DRP. 92174. 13/5. 96.)

William Birch, Lower Brougton, Manchester, *Filtriermaschine.* (DRP. 92252. 13/5. 96.)

J. Braun & Co., Chemnitz i. S., *Wasserreinigungsapparat mit tangentialem Wassereinflufs.* Um bei aufrechten Wasserklärapparaten, in die das W. tangential eintritt, tote Winkel zu bilden, in denen die Schlammteilchen aus dem im Kreise herumwirbelnden W. sich ruhig zu Boden senken können, sind an den Seitenwandungen des Absatzgefäfses senkrechte Leisten angebracht. (Patentbl. **18**. 572. DRP. 93006. 29/8. 96.)

Philibert Boisserant, Paris, *Wasserreinigungsverfahren mittels Permanganats* Zur Zerstörung von organischen Substanzen und zur Vernichtung von Mikroben versetzt man das zu reinigende W. mit Permanganaten der Erdmetalle und filtriert es darauf durch Mangansuperoxyd (Weldonschlamm). (Patentbl. **18**. 609. DRP. 93740. 7/3. 95.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 532 Z. 4 v. u. statt: Kubikzentimeter lies: Kubikmeter.

Schlufs der Redaktion: den 27. Sept. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 16. 20. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James C. Philip, *Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen.* Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten erfolgten teils nach dem von Nernst angegebenen Nebenschlufsverfahren, teils nach einer Modifikation dieses Verf. Die Messungen wurden vorzugsweise an Mischungen angestellt, deren eine Komponente eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzt, während die andere Komponente hohe Werte dieser Gröfse hat. Als Substanzen der ersten Klasse dienten *Benzol* und *Toluol*, als solche der zweiten *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, u. *Amylalkohol*, sowie *Nitrobenzol*. Wegen der Beziehung $K = n^2$, wo K die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungsindex ist, war zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante einer Mischung eine analoge Formel zu wählen, wie zur Berechnung des Brechungsvermögens einer Mischung aus den Brechungsvermögen der Komponenten. Analog den Formeln $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ sind die Formeln:

$$(1.)\quad \frac{\sqrt{K}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{K_1}-1}{d_1}\, p_1 + \frac{\sqrt{K_2}-1}{d_2}\, (100-p_1) \quad \text{und}$$

$$(2.)\quad \frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot 100 = \frac{K_1-1}{K_1+2} \cdot \frac{p_1}{d_1} + \frac{K_2-1}{K_2+2} \cdot \frac{100-p_1}{d_2}.$$

Es bedeuten k, k_1, k_2 die Dielektrizitätskonstanten und d, d_1, d_2 die D der Mischung und ihrer Komponenten, p_1 den Prozentgehalt der ersten Komponente in der Mischung.

Von Mischungen aus Bestandteilen mit kleinen K gaben solche aus *Benzol* und *Äther*, sowie von *Chloroform* u. *Schwefelkohlenstoff* nach beiden Formeln gleich gute Übereinstimmungen der beobachteten und berechneten Werte. Mischungen aus *Äther* und *Chloroform* haben höhere K als jeder der Bestandteile, was wohl mit der grofsen Temperaturerhöhung bei der Vermischung zusammenhängt. Bei Mischungen von *Äthylalkohol* mit *Chloroform*, *Äthyläther*, *Schwefelkohlenstoff* und *Benzol*, sowie von *Benzol* und *Toluol* mit *Nitrobenzol* war die Übereinstimmung der nach Formel (1) berechneten Werte mit den beobachteten weit besser als bei Berechnung nach Formel (2), so dafs nur Formel (1) anwendbar ist. Indessen ist auch hier die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung keine vollkommene.

Berechnet man nach Formel (1) aus den Dielektrizitätskonstanten der Mischungen die Dielektrizitätskonstanten der Komponenten, bei denen diese Gröfse den höheren Wert besitzt, so ergiebt sich für Nitrobenzol in Bzl. ein mit zunehmender Verdünnung wenig steigender Wert (55,7—60,2), der gröfser ist als der direkt bei reinem Nitrobenzol gefundene Wert 37,14. Dagegen nimmt bei den Lsgg. der Alkohole in Bzl. und Toluol die berechnete Dielektrizitätskonstante bei steigender Verdünnung beträchtlich ab und nähert sich einem Grenzwert. Alle aus den Lsgg. berechneten Dielektrizitätskonstanten der Alkohole sind kleiner als die an den reinen Alkoholen direkt bestimmten Werte. Dies deutet darauf, dafs bei zunehmender Ver-

dünnung der Lsgg. die Association der Alkoholmoleküle zurückgeht. Gleiches folgt auch aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Lsgg. von Äthylalkohol in Bzl. Die hohen Dielektrizitätskonstanten der Alkohole kommen ihren associierten Molekülen zu, so dafs noch keine sicheren Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Konstitution zu ermitteln sind. Wenn die bei gröfster Verdünnung erhaltenen Grenzwerte den einfachen Molekülen zugeschrieben werden dürfen, so würde sich in ihnen allerdings ein Einflufs der Konstitution zeigen, da die Grenzwerte für Methylalkohol 16,0, Äthylalkohol 11,0, Propylalkohol 8,5 und Amylalkohol 6,0 sind. (Z. physik. Ch. **24**. 18—38. 28/9. Göttingen. Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.)

BODLÄNDER.

Th. W. Richards, *Über den Temperaturkoeffizienten des Potentials der Kalomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten.* GOCKEL (WIEDEMANN's Ann. **24**. 618) hat gefunden, dafs wenn man in einer Kette Hg | HgCl | MCl_n | HgCl | Hg die beiden Elektroden auf verschiedene Temperatur bringt, der dabei erhaltene Wert des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft von der Natur des Salzes MCl_n abhängig ist. Auch der Vf. fand, dafs, wenn für MCl_n Salzs. oder Chlorammonium benutzt wird, im ersten Fall niedrigere, im zweiten höhere Temperaturkoeffizienten gefunden werden, als bei Verwendung anderer Chloride. Der Temperaturkoeffizient wächst stark bei steigender Verdünnung des Elektrolyten. Geringe Verunreinigungen sind ohne erheblichen Einflufs. Der Temperaturkoeffizient ist wesentlich gröfser, wenn er zwischen 0 und 25°, als wenn er zwischen 75 u. 100° bestimmt wird. Einen erheblichen Einflufs hat die Dissociation des Quecksilberchlorürs nach der Gleichung:

$$2HgCl = Hg + HgCl_2$$

Diese Zers. ist bei 100° sehr merklich. Noch stärker ist die analoge Zers. des Quecksilberbromürs. Von Licht und Luft ist diese Zers. nicht wesentlich abhängig, auch nicht von der Natur des Chlorids, in dessen Lsg. sich das Quecksilberchlorür befindet, wohl aber von der Konzentration der Lsg. Bei 20° wird etwa ein Decigramm Merkurichlorid in einem Liter einer normalen Chlorkaliumlsg. gebildet.

Die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten wurde zwischen 0 und 30° vorgenommen, um die Zers. des Kalomels möglichst gering zu machen. Es ergab sich, dafs in $^1/_{10}$-normalen Lsgg. das Gleichgewichtspotential weit schneller eintrat, als in normalen, so dafs bei der Messung von Potentialunterschieden Zehntelnormalelektroden besser anzuwenden sind als Normalelektroden. Es ergab sich, dafs der Temperaturkoeffizient in vielen Fällen beim Übergang von Normalsg. zu $^1/_{10}$-Normal um ebensoviel anstieg als beim Übergang von $^1/_{10}$ Normal zu $^1/_{100}$-Normal. Auf Grund dieser Thatsache wurde eine auf die Theorie von NERNST unter mannigfachen Hypothesen begründete logarithmische Formel aufgestellt, und ihre Anwendbarkeit zur Darst. der Versuchsergebnisse wurde geprüft. Nach dieser Formel beruht die Verschiedenheit der Wirkung der einzelnen Salze darauf, dafs die Dissociation derselben eine verschiedene ist. Die Beobachtungen stimmen nur ungefähr mit den Forderungen der Formel überein, was namentlich auf die Zersetzlichkeit des Kalomels zurückzuführen ist. Unerklärt bleibt die besondere Wirkung der Salzs. u. des Chlorammoniums. Bei letzterem spielt vielleicht die Tendenz zur Amidbildung eine Rolle, bei der Salzs. die spezifische Wirkung der Wasserstoffionen. (Z. physik. Ch. **24**. 39—54. 28/9. Leipzig und Cambridge, Mass.) BODLÄNDER.

Ernst Salomon, *Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet.* Leitet man in eine Lsg. von Kaliumnitrat, die sehr wenig Silbernitrat enthält, unter Verwendung von Silberelektroden einen Strom, dessen elektromotorische Kraft sehr gering ist, so erhält man immer einen kontinuierlichen Strom.

Es wird zunächst an der Anode die Konzentration der Silberionen vermehrt, an der Anode vermindert. Dadurch müfste eine Konzentrationskette zu Stande kommen. Wenn deren elektromotorische Kraft der des polarisierenden Stroms gleich geworden ist, müfste die weitere Stromleitung unterbrochen werden. Es findet aber ein Diffusionsstrom im Elektrolyten statt, der immer wieder die Konzentration der Silberionen an der Anode verkleinert, an der Kathode vergröfsert, so dafs die elektromotorische Gegenkraft der Konzentrationskette beständig geschwächt wird. Es bleibt also ein Reststrom bestehen, der aus der Differenz der elektromotorischen Kraft des polarisierenden Stroms gegen die Kraft des Konzentrationsstroms resultiert. Damit ein stationärer Zustand entsteht, mufs die Metallmenge, die durch das Diffusionsgefälle von der Anode zur Kathode wandert, gleich der in derselben Zeit durch den Strom in entgegengesetzter Richtung transportierten Menge sein. Die Kraft der Konzentrationskette läfst sich aus der Nernst'schen Formel berechnen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ergiebt sich gleichfalls aus einer von Nernst gegebenen Formel. Man erhält eine Gleichung, die die Berechnung der Stromstärke des Reststroms aus der polarisierenden Kraft und der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalls gestattet. Die Formel mufs für alle Metalle und alle Anionen gelten.

Bei den ersten Versuchen zur Bestimmung des Reststroms in einer Lsg. von Kaliumnitrat und Silbernitrat ergab sich Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten nur innerhalb gewisser Grenzen der elektromotorischen Kraft des polarisierenden Stroms. Bei kleineren elektromotorischen Kräften sind die Stromstärken kleiner als die beobachteten, bei gröfseren sehr viel gröfser. Beide Abweichungen konnten noch nicht genügend gedeutet werden. Wahrscheinlich findet bei gröfseren elektromotorischen Kräften des polarisierenden Stromes ein Teil der Stromleitung unter Wasserzersetzung statt. In allen Fällen konnten die Abweichungen zum Verschwinden gebracht werden, wenn die Lsgg. schwach sauer oder schwach alkalisch gemacht wurden. Es ergab sich dann ausgezeichnete Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Stromintensitäten. Dasselbe gilt für Versuche mit Merkuronitrat. Versuche mit Kupfersulfat blieben ergebnislos, hauptsächlich weil hierbei der Luftsauerstoff zu stark depolarisierend wirkt. Dagegen ist die Änderung der Stromstärken mit der polarisierenden Kraft der Theorie entsprechend in Kaliumnitratlsg., die etwas Alkali und eine Spur gelöstes Kupferhydroxyd enthalten. Versuche mit Bleisalzlsgg. blieben wegen zu grofser Störungen resultatlos.

Es ist möglich, auf dem angegebenen Wege festzustellen, ob ein Teil der Stromleitung in einem Elektrolyten auf metallische Leitung zurückzuführen ist. Die metallische Leitung folgt dem Ohm'schen Gesetz, der Reststrom nicht, da von einer bestimmten elektromotorischen Kraft an bei gegebener Konzentration die Stromstärke konstant bleibt, wenn die polarisierende Kraft steigt. Die metallische Leitung in einer Merkuronitratlsg. ist mindestens $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ schlechter als die elektrolytische Leitung. — Wie sich aus der Konzentration des Elektrodenmetalls die Intensität des Reststroms berechnen läfst, kann man auch aus letzterer die Konzentration u. damit die Löslichkeit von wl. Salzen bestimmen. Für Chlorsilber wurde auf diesem Wege der Wert $81{,}40 \cdot 10^{-7}$ g Molekül im Liter erhalten, während Kohlrausch u. Rose aus der Leitfähigkeit den Wert $118 \cdot 10^{-7}$ erhielten. — Über die Verwendung des Reststroms für die Mafsanalyse an Stelle von Indikatoren wird Seite 873 berichtet. (Z. physik. Ch. **24**. 55—80. 28/9. Göttingen. Inst. für physikal. Chemie und Elektrochemie.) Bodländer.

G. Tammann, *Über Erstarrungsgeschwindigkeiten.* (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 425—28. April. — C. **97**. II. 249.) Pinkus.

Rózsa Mihály, *Gefrierpunktserhöhungen in Benzollösung.* Der Gefrierpunkt einer Lsg. von Äthylalkohol in Bzl. wird durch Zusatz von W. annähernd dem Zusatz

proportional erhöht. Der Vf. sucht dies dadurch zu deuten, dafs in dem Bzl. Moleküle $9C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ vorhanden sind. Auch der Gefrierpunkt von Lsgg. von Phenol in Bzl. wird durch Wasserzusatz erhöht. Gleiches gilt für den Einflufs eines Wasserzusatzes zu Lsgg. von Essigs. in Bzl. (Z. Physik. Ch. **24.** 13—17. (28/9.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

George J. Pfeiffer, *Neue Tabellen für die spezifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die im „Taschenbuch für Sodafabrikation", dem „Chemikerkalender" und an anderen Orten abgedruckte Tabelle über die DD. und den Prozentgehalt der Lsgg. von Schwefel in Schwefelkohlenstoff den Tabellen von H. Macagno eutnommen sei, aber irrtümlicherweise für die verschiedenen DD. „Gewichtsprozente" S angiebt, während Macagno diese Werte gar nicht verzeichnet hat, sondern nur angiebt, dafs für jedes D. 100 Gewichtsteile CS_2 bestimmte andere Gewichtsteile S auflösen. Vf. hat neue Bestimmungen nach sehr exakter Methode ausgeführt und veröffentlicht die Ergebnisse in drei Tabellen. Die erste enthält die durch direkte Bestimmungen erhaltenen DD. von verschiedenen S-Lsgg. von bekanntem Prozentgehalt. Die zweite giebt noch Zwischenwerte, durch Rechnung ermittelt, für Konzentrationsunterschiede von 0,2 Gewichtsprozenten Schwefel. Ihre Schwefelzahlen geben die Gewichtsmenge S in je 100 Gewichtsteilen der Lsg. an. Die dritte Tabelle ist für die quantitative Bestimmung von Elementarschwefel in Schwefelerzen und Rohschwefel bestimmt. Sie giebt an, wie viele Teile S 100 Gewichtsteile reiner CS_2 l., wenn die Lsg. bei 15° ein bestimmtes D. hat, und ist erhalten worden durch Umrechnung aus den ursprünglichen Zahlen in Tabelle I. und Interpolation. (Z. anorg. Ch. **15.** 194—203. 17/8. [17/6.] Zürich. Polytechnikum.) Meyer.

A. Bach, *Über die Rolle der Peroxyde bei den Erscheinungen der langsamen Oxydation.* Den in den C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 951; C. **97.** I. 1196 mitgeteilten Beobachtungen fügt Vf. einige neue über die Natur des von Traube (Ber. Dtsch. chemischer Ges. **16.** 123) entdeckten *Carbonylperoxyds*, $O{=}C{<}^{O}_{O}$, und der Hydratsalze desselben, von denen Constam u. Hansen das *überkohlensaure Kalium*, $K_2C_2O_6$ (**97.** I. 1141), dargestellt haben. — Vf. schreibt letzterem die Formel:

$$O{=}C{<}^{OK}_{O}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-{}^{KO}_{O}{>}C{=}O \quad \text{oder} \quad O{=}C{<}^{-O-}_{O-O}{>}C{<}^{OK}_{OK}$$

zu in Analogie zu den der Überschwefels. beigelegten Formeln (vgl. Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 1717). — Mit KOH und $CoCl_2$ versetzt, resultiert in Lsgg. der Überkohlens. eine grüne Färbung, worauf nach einiger Zeit ein grüner Nd. ausfällt. Letzteren erhielt Vf. auch bei Einw. von $CoCl_2$ auf das überkohlensaure Kalium, nach Waschen mit Eisw. und Trocknen im Vakuum als eine grüne M. von muschligem Bruch. — Fügt man unter Kühlen zu 2 g überkohlensaures K, $^1/_2$ g feste Phosphors., Ä. und einige Tropfen W., giefst nach Verlauf der ziemlich heftigen Rk. den Ä. ab und versetzt ihn mit alkoh. KOH, so scheidet sich überkohlensaures K als bläulichweifser Nd. ab. Der Ä. scheint demnach die Überkohlens. ebensoleicht aufzunehmen, wie die Überchromsäure. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29.** 373. [24/4.] Genf.) Pinkus.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. I.* Ausgehend von Verss. über die Ursachen des Totbrennens des Kalkes sah Vf. sich aus verschiedenen Gründen veranlafst, seine ursprünglich beabsichtigten Unterss. er-

heblich zu erweitern. Von dem in elf verschiedene Punkte gegliederten Material wird in der vorliegenden Mitteilung zunächst die Atomgewichtsbestimmung des Calciums behandelt. Nach Litteraturmitteilungen folgt der experimentelle Teil, welcher zerfällt in 1. Darstellung chemisch-reinen kohlensauren Kalkes u. 2. quantitative Überführung des kohlensauren Kalkes in Ätzkalk. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 597—604.) HAEFCKE.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. II.* Bis in die neuere Zeit hat die Ansicht sich erhalten, dafs das Totbrennen des Kalkes häufig nicht die Folge einer zu hohen, sondern die einer zu niederen Temperatur im Kalkofen sei. Zur Erklärung nimmt man an, dafs bei niederer Temperatur basische Verbb. von $CaCO_3$ mit CaO entstehen, welche sich mit W. gar nicht oder doch ohne Zerfallen des Materials und ohne Wärmeentw. ablöschen. Vf. stellte nun eine Reihe von Verss. an, um festzustellen, ob derartige *basische kohlensaure Kalkverbindungen* überhaupt existieren. Es wurden zu dem Behufe zunächst die Ablöschtempp. eines u. desselben gebrannten Marmors bei verschieden starkem Brennen, sowie der aus dem Kohlensäureverlust und kalorimetrisch berechnete Gehalt an CaO festgestellt, da Vf. annahm, dafs die fragliche Verb. eine geringere Wärmetönung bei der Hydratation zeigen würde, als die darin enthaltene Menge CaO in freiem Zustande. Des weiteren wurden die kalorimetrischen Eigenschaften der mechanisch getrennten Teile des unvollständig gebrannten Marmors festgestellt. Durch beide Verss. wurde die B. eines basischen Carbonats des Kalkes beim Brennen nicht erwiesen; sie liefsen aber die Möglichkeit offen, dafs eine solche, basisches Kalkhydrat haltende Verb. beim Ablöschen des unvollständig gebrannten Kalkes mit W. entsteht. Jedoch ein Vers., die Verb. von der Zus. $CaCO_3Ca(OH)_2$ zu erhalten, war gleichfalls ohne Erfolg. Vf. hält deshalb die Ansicht, dafs in der Zuckerfabrikation ein Totbrennen der Kalksteine als eine Folge von zu niederer Temperatur im Kalkofen stattfinden könnte, für deutsche Verhältnisse im allgemeinen nicht für berechtigt. Nur sehr schlechte Kalksteine, wie sie in Deutschland nur ganz ausnahmsweise zur Verwendung gelangen, und welche eine gewisse, nicht zu unbedeutende Beimengung von SiO_2 und besonders Al_2O_3 an sich oder zugemischt enthalten, könnten infolge ungenügenden Brennens hydraulische Prodd. liefern. Dieselben würden dann allerdings bei mangelndem Rühren im Löschgefäfs zu hydraulischen Cementen erstarren können, im Sinne der Zuckerfabrikanten also als „tot“ gelten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 747—754. Berlin.) HAEFCKE.

Hermann Sommerlad, *Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege.* Künstlichen *Pyrargyrit (Silberorthosulfantimonit)* erhielt Vf. durch Erhitzen von AgCl u. Sb_2S_3:

$$3AgCl + Sb_2S_3 = Ag_3SbS_3 + SbCl_3.$$

Die Einw. beginnt bei ca. 140°; die Erhitzung wird bis zum Schm. fortgesetzt; es destilliert Antimontrichlorid ab. Die Schmelze zeigte dunkelbleigraue, etwas ins Rötliche spielende Farbe u. strahliges Gefüge. Strich dunkelrot. D. 5,76 (Pyrargyrit 5,75—5,85). Die Zus., sowie das chemische Verhalten des künstlichen Minerals entspricht vollkommen dem des natürlichen. — Um künstlichen *Miargyrit* (*Silberantimonglanz*) zu erhalten, wurden AgCl und Sb_2S_3 im Verhältnis der Gleichung:

$$3AgCl + 2Sb_2S_3 = 3AgSbS_2 + SbCl_3$$

zusammengeschmolzen. Stark glänzende, schwarze Masse von muscheligem Bruch. Schwarzer Strich. D. 5,20 (D. des Minerals 5,184—5,4). — *Proustit* (*Silbersulfarsenit*) wurde in entsprechender Weise aus AgCl und As_2S_3 gewonnen:

$$3AgCl + As_2S_3 = Ag_3AsS_3 + AsCl_3.$$

Spröde, rötlichschwarze, glänzende M. D. 5,49 (D. des natürlichen Minerals 5,5). (Z. anorg. Ch. **15**. 173—79. 17/8. [14/6.] Breslau. Lab. der Königl. Oberrealschule.) MEYER.

Arthur Rosenheim, *Über schwefligmolybdänsaure Salze. II. Mitteilung.* (I. Mitteilung Z. anorg. Ch. **7**. 176; C. **94**. II. 650.) PÉCHARD hatte für die durch Einw. von schwefliger S. auf Molybdate entstehenden Verbb. die allgemeine Formel:

$$4R_2O\cdot3SO_2\cdot10MoO_3 + x\,aq. \quad (R = K, Na, NH_4)$$

aufgestellt. Vf. glaubte dagegen in der oben zitierten ersten Mitteilung allen drei Alkalisalzen abweichende und unter sich verschiedene Formeln erteilen zu müssen. Wie sich nunmehr gezeigt hat, sind die dort gemachten Angaben insofern zu berichtigen, als dem K- und Na-Salz die Zus. $2R_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + x\,aq.$ zukommt. Die analoge Zus. zeigen die neuerdings dargestellten Rb- und Cs-Salze. Für das Ammoniumsalz bleibt die früher aufgestellte Formel $3(NH_4)_2\cdot2SO_2\cdot8MoO_3 + 5H_2O$ bestehen; aufser diesem wurde noch ein zweites NH_4-Salz erhalten, welches, analog den anderen Alkalisalzen, die Formel $2(NH_4)_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 12H_2O$ besitzt. Die früheren irrtümlichen Resultate erklären sich aus dem Umstande, dafs die damals zur Molybdänbestimmung angewandte Methode — Fällung mit H_2S nach Vertreibung der SO_2 — bei diesen Salzen als unzuverlässig erkannt wurde, während das nunmehr benutzte jodometrische Verf. von FRIEDHEIM und EULER nichts zu wünschen übrig läfst.

I. Einw. von schwefliger S. auf paramolybdänsaure Salze. Die möglichst gesättigten Lsgg. der Paramolybdate wurden mit schwefliger S. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt. — $2Na_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 8H_2O$ (siehe erste Mitteilung). — $2K_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + H_2O$ (s. erste Mitteilung). — $2Rb_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + {}^1/_2H_2O$. — $2Cs_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 6H_2O$. Die beiden letzteren Salze entsprechen im Aussehen und Verhalten ganz dem K-Salz. — Ein Li-Salz konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden. Das sll. *Lithiumparamolybdat* (bisher noch nicht beschrieben) bildet weifse Nädelchen der Zus. $3Li_2O\cdot7MoO_3 + 12H_2O$. — Bei der Dart. des bereits in der ersten Mitteilung beschriebenen Salzes $3(NH_4)_2O\cdot2SO_2\cdot8MoO_3 + 5H_2O$ wurden neben den oktaedrischen, gelblichen Krystallen vorübergehend schneeweifse Nadeln beobachtet, welche direkt erhalten wurden, als man eine sehr konz., mit SO_2 übersättigte Lsg. von Natriumparamolybdat mit NH_4Cl versetzte. Dieselben haben die Zus. $2(NH_4)_2O\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 12H_2O$. Von Erdalkalisalzen wurden Ba-, Sr- und Ca-Salz erhalten, durch Umsetzung einer mit SO_2 abgesättigten Lösung des Natriumparamolybdates mit den Chloriden der Erden. — $2BaO\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 10H_2O$, Prismen. — $2SrO\cdot2SO_2\cdot5MoO_3 + 12H_2O$, Prismen. — Das Ca-Salz kryst. in Nadeln, ist sll. und wurde nicht ganz rein erhalten.

II. Einw. von schwefliger S. auf normale molybdänsaure Salze. Bei völliger Absättigung mit SO_2 wurden dieselben Salze erhalten wie oben, bei unvollständiger Absättigung neben diesen die entsprechenden schwefligsäurefreien Paramolybdate.

III. Einw. von schwefliger S. auf tetramolybdänsaure Salze. Die Tetramolybdänate, $R_2O\cdot4MoO_3$, also mit weniger Basis als die Salze der Parareihe, liefern mit SO_2 keine komplexen Molybdänsulfite, sondern saurere Salze der Molybdäns., nämlich *oktamolybdänsaure Salze* (primäre Tetramolybdänate). Das K- und Na-Salz, $K_2O\cdot8MoO_3 + 13H_2O$ und $Na_2O\cdot8MoO_3 + 15H_2O$, krystallisieren in Prismen und sind schon von ULLIK auf anderem Wege erhalten worden; das noch nicht beschriebene Salz $(NH_4)_2O\cdot8MoO_3 + 13H_2O$ bildet glänzende, prismatische Nadeln. — Im Anschlufs an diese Ergebnisse diskutiert Vf. die Frage nach der noch strittigen Zus. der Alkaliparamolybdate. Für dieselben wird im allgemeinen die Formel $3R_2O\cdot7MoO_3 + x\,H_2O$ angenommen, während von anderer Seite die Formel

$5R_2O \cdot 12MoO_3 + xH_2O$ bevorzugt wird; besonders gilt letzteres für das NH_4-Salz. Thatsächlich weist die Zus. der K- und Na-Molybdänsulfite $2R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3$ auf die Formel 3 : 7 hin, da:

$$2R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 = 3R_2O \cdot 7MoO_3 + 2SO_2 - R_2O \cdot 2MoO_3,$$

während dem NH_4-Salz $3R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 8MoO_3$ das Verhältnis 5 : 12 zu Grunde liegen dürfte, da:

$$3R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 8MoO_3 = 5R_2O \cdot 12MoO_3 + 2SO_2 - 2(R_2O \cdot 2MoO_3).$$

Über die Struktur dieser Verbb. müssen physikalische Verss. Aufschluſs geben; jedenfalls weist ihr Verhalten auf einen komplexen Charakter hin. (Z. anorg. Ch. **15**. 181—91. 17/8. [12/6.] Berlin. N. wissenschaftl.-chem. Lab). Meyer.

Organische Chemie.

K. A. Hofmann und **F. Küspert**, *Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen.* Vff. haben Verbb. von Schwermetallsalzen mit Acetylen und Bzl. hergestellt. *Kupferchlorüracetylen*, $(Cu_2Cl_2)_3C_2H_2$, wird erhalten durch Einw. von reinem Acetylen auf eine absolut alkoh. Lsg. von wasserfreiem Kuprichlorid. Farblose, krystallinische, doppeltbrechende Nadeln. W. zers. unter B. des bekannten explosiven Kupferacetylürs.

Die Einw. von Leuchtgas auf ein Gemisch von Nickelhydroxydul u. Ammoniakw. lieferte eine Verb. von Nickelcyanür mit Ammoniak und Benzol, $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$. Bläulichweiſses Prod., besser erhalten durch Schütteln einer Lsg. von $NiCy_2$ in starkem NH_3 und Bzl. Beim Kochen mit W. entweicht Bzl. Nickelcyanür reagiert nur durch Vermittlung von NH_3 mit Benzol. Ohne NH_3 ist Benzol wirkungslos. (Z. anorg. Ch. **15**. 204—7. 17/8. [2/7.] München. Lab. der königl. Akademie der Wissenschaften.) Meyer.

K. W. Charitschkoff, *Über die Schwefelverbindungen des Benzins von Grosny.* (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 415—20. [27/3.]. — C. **97**. II. 568.) Pinkus.

Arthur Zaitschek, *Über das chemische Gleichgewicht zwischen Äthylalkohol und Schwefelsäure.* Durch Erhitzung wechselnder Mengen von Schwefels., Äthylalkohol und W. auf 45° wurde das Gleichgewicht zwischen diesen drei Stoffen und der bei der Rk. entstehenden Äthylschwefels. hergestellt. Das Gewichtsverhältnis der vier Stoffe wurde aus der Zus. der Ausgangsmischung u. der Titrierung der im Gleichgewicht befindlichen Fl. ermittelt. Eine Gleichgewichtskonstante ergab sich nur, wenn man annimmt, daſs die gesamte Schwefels. mit der äquivalenten Menge W. die Orthoschwefels., H_6SO_6, bildet. Das gilt sowohl bei Ggw. von viel als von wenig W., vorausgesetzt, daſs der A. immer im beträchtlichen Überschuſs über die Schwefels. vorhanden ist. Ist das Gegenteil der Fall, so lieſs sich eine Gleichgewichtskonstante auf keine Weise berechnen. Dies führt der Vf. auf die Änderung des Mediums und auf die katalysierende Wirkung der Schwefels. zurück. Den Einwand, daſs. wenn die Rk. nach dem Schema:

$$C_2H_5OH + H_6SO_6 = C_2H_5HSO_4 + 3H_2O$$

verläuft, die Konzentration des W. bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zur dritten Potenz erhoben werden müſste, glaubt der Vf. dadurch entkräften zu können, daſs er annimmt, daſs die B. der Orthoschwefels. aus W. u. Schwefels. mit sehr groſser Geschwindigkeit erfolgt. Die elektrolytische Dissociation der Schwefels. und der Äthylschwefels. hat der Vf. gar nicht in Betracht gezogen. Weil bei der Annahme höherer Hydrate der Schwefels. oder von Hydraten des A. oder der Äthyl-

schwefels. sich keine konstanten Gleichgewichtsquotienten ergeben, glaubt der Vf., dafs solche Hydrate nicht existieren. Die Geschwindigkeit der Esterifizierung u. der Verseifung des Esters hat der Vf. unter wechselnden Bedingungen bestimmt, ohne Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen. Die Geschwindigkeit der Esterbildung wird durch Vermehrung der Schwefels. stärker beschleunigt, als die der Verseifung, was der Vf. mit der Unmöglichkeit in Zusammenhang bringt, für das Gleichgewicht bei überschüssiger Schwefels. Konstanten zu errechnen. (Z. physik. Ch. **24**. 1—12. Budapest. 28/9.) BODLÄNDER.

Oskar Piloty u. **Otto Ruff**, *Über einige Aminoalkohole der Fettreihe.* I. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1656; C. **97**. II. 334.) Bei der Reduktion des von HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 210; C. **95**. II. 525) entdeckten *Nitroisobutylglykols*, $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot (CH_2 \cdot OH)_2$, mit Na-Amalgam in Ggw. von Aluminsulfat erhält man das *tertiäre Isobutylglykol-β-hydroxylamin (Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3)*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot OH) \cdot (CH_2 \cdot OH)_2$. Flache, an den Enden zugeschärfte, zu Drusen vereinigte Prismen aus A.-Ä., F. (korr.) 122—123°; sll. in W., A.; swl. in Ä., Bzl.; unl. in Lg.; schmeckt süfs; reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte. — Pikrat, $C_4H_{11}NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe, prismatische Nadeln aus A. + Lg., F. 134°, sll. in W., A.; zll. in Essigester; wl. in Ä., Bzl.; unl. in Lg. — Oxalat, $(C_4H_{11}NO_3)_2 \cdot C_2H_2O_4$, derbe, quadratische Säulen aus 95%ig. A., F. 95—96°, zers. oberhalb 100°, sll. in W.; zll. in A.; wl. in Essigester; unl. in Ä., Bzl.; sehr hygroskopisch. — Das bei der Oxydation mittels HgO aus dem Hydroxylamin entstehende *Oxim des Monooxyacetons (Acetylcarbinols)*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, wurde bei dieser Rk. nur als Sirup gewonnen, doch liefs es sich durch Überführung in das *Methylglyoxalosazon*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH:N \cdot NHC_6H_5$, welches v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2543; C. **87**. 1345) bereits aus Nitrosoaceton, und LAUBMANN (LIEBIG's Ann. **243**. 248; C. **88**. 180) aus Acetylcarbinol dargestellt haben, sicher identifizieren. Die Darst. der Verb. in krystallisiertem Zustande gelang dagegen durch Oximierung von reinem Acetylcarbinol; die so erhaltenen, in W., A. und Ä. ll., in Bzl. wl. Prismen (aus $CHCl_3$) vom F. 71° brachten auch den auf dem anderen Wege erhaltenen Sirup zum Krystallisieren.

II. Aminoalkohole. Die von den Vff. durch Reduktion teils der Nitroverbb., teils der Oxime erhaltenen aliphat. Aminoalkohole erwiesen sich als sehr beständige Körper; ihre Salze, mit Ausnahme der Oxalate u. Sulfate, sind in W. sll. und meist hygroskopisch. — *Aminoglycerin (Amino-2-propandiol-1,3)*, $CH(NH_2) \cdot (CH_2 \cdot OH)_2$. Bisher nur in Lsg. erhalten, die stark alkal. reagiert, $Pb(OH)_2$, Ag_2O und CuO auflöst und FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht reduziert. — Das Chlorhydrat (lange, sll. Nadeln) bildet sich, neben Isopropylamin und NH_3, bei der Reduktion von Dioxyacetonoxim (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1665; C. **97**. II. 335). — Sulfat, $(C_3H_9NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$, derbe, äufserst zerfliefsliche Blättchen aus absolutem A. — Oxalat, $(C_3H_9NO_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$, zarte, schillernde Blättchen aus wenig verd. A.; zers. bei ca. 200°. — *Tertiäres Isobutylglycerylamin (Methylol-2-amino-2-propandiol-1,3)*, $(CH_2 \cdot OH)_3 \cdot C \cdot NH_2$. Aus seinem bei der Reduktion von tertiärem Nitroisobutylglycerin mit rauchender HJ unter Zusatz von gelbem P oder PH_4J entstehenden Jodhydrat, $C_4H_{11}NO_3 \cdot HJ + {}^1/_2C_2H_5 \cdot OH$ (stark lichtbrechende Krystalle aus A., die an der Luft rasch verwittern; F. 105°, der alkoholfreien Substanz 188—189°), mit $Pb(OH)_2$ abgeschieden. Spiefse aus A., F. 167—168°, sll. in W.; zll. in A.; swl. in Aceton, Ä.; nicht hygroskopisch; löst $Pb(OH)_2$, Ag_2O und $Cu(OH)_2$, dagegen nicht $Al(OH)_3$; reduziert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht. — Chlorhydrat, $C_4H_{11}NO_3 \cdot HCl$, entsteht auch aus dem Nitroisobutylglycerin durch Reduktion mit Sn + HCl. Stark lichtbrechende, sechseckige Blättchen aus A.; dicke, treppenartig geschichtete Tafeln aus W., F. ca. 149°, zers. bei ca. 230°; sll. in W., wl. in A. — Sulfat,

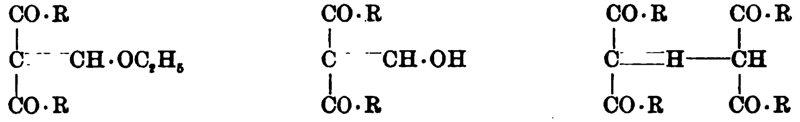
$(C_4H_{11}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, dünne, sechseckige Blättchen aus verd. A., F. 167°, zers. bei ca. 230°; sll. in W., wl. in A. — Oxalat, $(C_4H_{11}NO_3)_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadeln aus A., zers. bei 188°. — Mischt man die wss. Lsg. des Chlorhydrates mit $NaNO_2$, so bildet sich das Nitrit der Base; die Lsg. entwickelte beim Erwärmen zwar lebhaft N, doch liefs sich der entstehende A. nur als Sirup gewinnen. Es wurden deshalb Acetylverbb. dargestellt u. der Einw. der salpetrigen S. unterworfen. — *Triacetylmethylolaminopropandiolchlorhydrat*, $(CH_3CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot C \cdot NH_2 \cdot HCl$. Entsteht neben der leichter l. Tetracetylverb. (s. u.) beim Erwärmen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid + Eg. Biegsame Nadeln oder rhombische Prismen aus Bzl.-Ä. oder A.-Ä., F. 132—133°; sll. in W., A.; ll. in Essigester, Aceton; wl. in Bzl.; swl. in Ä., Lg. Bei der Einw. von $NaNO_2$ unter Erwärmen wird ein fast farbloses, in W. wl. Öl erhalten, welches bei der Dest. im Vakuum Essigsäure abspaltet und in *Diacetylisobutylglycerinanhydrid*, $(CH_3CO.O.CH_2)_2 \cdot C{<}{}^{CH_2}_{O}$, übergeht, eine dicke, farblose Fl. von brennendem Geschmack, Kp_{20}. 174—176°. — *Tetraacetylmethylolaminopropandiolchlorhydrat*, $(CH_3CO \cdot O \cdot CH_2)_3 \cdot C(NH \cdot COCH_3) \cdot HCl$, lange, äufserst feine Nadeln aus Ä., F. 114—115°, sll. in A.; zl. in Ä., Bzl.; swl. in Lg. — *Tertiäres Isobutylglykolamin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1,3)*, $(HO \cdot H_2C)_2 \cdot C(CH_3) \cdot NH_2$. Die aus ihrem bei der Reduktion von Nitroisobutylglykol mit Sn + HCl entstehenden Chlorhydrat durch $Pb(OH)_2$ und Ag_2O abgeschiedene Base hinterbleibt nach dem Abdampfen ihrer wss. Lsg. als Sirup, der über Schwefels. nicht völlig wasserfrei wird und deshalb der Dest. im Vakuum unterworfen wurde. Unter Zers. eines grofsen Teils ging das Amin unter 16,5 mm Druck bei 154° über und erstarrte zu einer krystallinischen, äufserst hygroskopischen M., die auch jetzt noch nicht völlig wasserfrei war und deshalb unscharf zwischen 60—95° schmolz. Die stark alkal. reagierende wss. Lsg. löst $Cu(OH)_2$, Ag_2O (aus dieser Lsg. scheidet sich bald Ag ab) u. auch in geringer Menge AgCl; FEHLING'sche Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert. — Chlorhydrat, $C_4H_{11}NO_2 \cdot HCl$, prismatische Nadeln aus A.-Ä., F. 91—92°, sehr hygroskopisch, ll. in A., unl. in Ä. — Sulfat, $(C_4H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$, scharf zugespitzte Nadeln aus A., zers. bei ca. 225°, sehr hygroskopisch, fast unl. in k. A. — Oxalat, $(C_4H_{11}NO_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$, flache, rhombische Nadeln aus A., zers. bei ca. 215°, ll. in W., nicht hygroskopisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2057—68. 27/9. [9/8.] I. Chem. Lab. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

L. Claisen, *Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen.* (2. Abhandlung.) *Über die Oxymethylen- und Methenylderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.* Die Einführung von Säureradikalen in das Methylen des Acetessigäthers, des Malonsäureäthers und der 1,3-Diketone gelingt nicht nach dem Verf. von WISLICENUS jr. u. Vf. durch Einw. von Säureäthern bei Ggw. von Natrium oder Natriumäthylat, wohl aber nach Vf. (LIEBIG's Ann. **277**. 162; C. **93**. II. 1052; LIEBIG's Ann. **291**. 25; C. **96**. I. 1192) mit Hilfe der Säurechloride, und zwar läfst sich hierbei der Rk., welche in verschiedener Weise verlaufen kann, genau die gewünschte Richtung geben. Zur Darst. der Formyl-, bezw. Oxymethylenderivate ist wegen des Fehlens des entsprechenden Säurechlorids dieses Verf. nicht anwendbar, und griff daher Vf. hierbei zu der ersten modifizierten Methode zurück. Unter dem alkoholentziehenden Einflufs von Essigsäureanhydrid (Kondensationsmittel) verbinden sich nämlich Acetessigäther, wie auch Malonsäureäther u. Acetylaceton mit Orthoameisenäther glatt zu Äthoxymethylenderivaten (I.), aus welchen durch Austausch des Äthyls gegen Wasserstoff die freien Oxymethylenderivate (II.) gewonnen werden. Bei Kondensation von zwei Molekülen Acetessigäther oder Acetylaceton oder Malonsäureäther mit einem Molekül Orthoameisenäther resultieren die Methenylderivate (III.).

A. Derivate des Acetessigäthers. 1. *Äthoxymethylenacetessigäther*, $CH_3 \cdot$

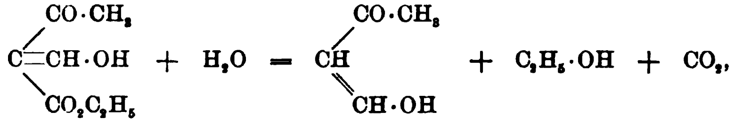
CO·C(: CH·OC_2H_5)·$CO_2C_2H_5$ (D^{15}. 1,0737; Kp_{18}. 149—151°; Kp. 264—266° unter einiger Zers.; farblose, glykoldicke Fl., beim Aufbewahren gelbrot, später braunrot; durch H_2SO_4 dunkelbraunrot, dann undurchsichtig schwarzgrün), B. aus Acetessigäther (1 Mol.), Essigsäureanhydrid (2 Mol.) und Orthoameisenäther (1 Mol.) durch lebhaftes Sieden (30—40 Min.), Abdestillieren sofort nach dem Erhitzen bis 195° und Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum; spaltet beim Erhitzen (100°; Rohr) mit A. und etwas alkoh. Salzs. β-Äthoxykrotonsäureäther ab. — 2. *Äthoxymethylenacetessigsäuremethyläther*, CH_3·CO·C(: CH·OC_2H_5)·CO_2CH_3 (Kp. 265—268° unter einiger Zers.; Kp_{45}. 173—174°; schwach gelbrötliches Öl), B. aus Acetessigsäure-

I. II. III.



methyläther, Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid. — 3. *Methoxymethylenacetessigäther*, CH_3·CO·C(: CH·OCH_3)·$CO_2C_2H_5$ (Kp_{19}. 150—152°; ölförmig), B. aus dem Silbersalz des Oxymethylenacetessigäthers mittels Jodmethyl. — 4. Methoxymethylenacetessigsäuremethyläther, CH_3·CO·C(: CH·OCH_3)·CO_2CH_3 (Kp_{16}. 150°; Öl), B. aus Acetessigsäuremethyläther, Orthoameisensäuremethyläther u. Essigsäureanhydrid (Sd.; 1—2 Stdn.). — 5. *Oxymethylenacetessigäther*, CH_3·CO·C(: CH·OH)·$CO_2C_2H_5$ (D^{15}. 1,141; Kp_{21}. 95°; Kp_{750}. 200°; farbloses Öl; wl. in W.; blaſsgelb l. in konz. Schwefels.; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ dunkelgelbrot bis blutrot; starke S.), B. aus dem Äthoxymethylenacetessigäther mittels W., resp. sehr rasch mittels Sodalsg. und Ansäuern der Lsg.; ferner am besten durch Überführen des Äthoxymethylenäthers in das Kupfersalz mittels überschüssigen, konz. wss. Kupferacetat u. Zers. des Salzes in Ä. mittels verd. Schwefels.; giebt u. a. folgende Salze: Kaliumsalz, $C_7H_9O_4K$, weiſse Warzen aus h. A.; ll. in W. — Ammoniumsalz, $C_7H_9O_4$·NH_4, schneeweiſse Nädelchen; F. 104—105°; ll. in W., w. A.; kl. in Ä. — Bariumsalz, $(C_7H_9O_4)_2Ba$, weiſse Prismenbüschel aus wenig W. — Silbersalz, $C_7H_9O_4Ag$, Nädelchen aus h. W. — Kupfersalz, $(C_7H_9O_4)_2Cu$, kornblumenblaue Prismen oder Täfelchen aus h. A., Bzl., Chlf.; unl. in k. W.

Der Oxymethylenacetessigäther spaltet sich beim Kochen der Lsg. in Normalnatronlauge in Acetessigäther und ameisensaures Salz, ferner beim Erwärmen mit W. teils in die gleichen Prodd., teils in Kohlens., A. und Oxymethylenaceton:

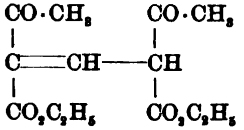


welches sich zu Triacetylbenzol, $C_6H_3(CO·CH_3)_3$ (F. 162—163°) kondensiert. — 6. *Oxymethylenacetessigsäuremethyläther*, CH_3·CO·C(: CH·OH)·CO_2CH_3 (D^{15}. 1,186; Kp_{57}. 110°; Kp_{750}. 185°; farbloses Öl), B. aus dem Äthoxymethylenacetessigsäuremethyläther, entsprechend der Darst. des betreffenden Äthyläthers; giebt das Kupfersalz, $(C_6H_7O_4)_2Cu$ (F. 207—208°; kornblumenblaue Blättchen aus h. 80%ig. Methylalkohol. — 7. *Amidomethylenacetessigäther*, CH_3·CO·C(: CH·NH_2)·$CO_2C_2H_5$ (F. 55°; Kp_{15}. 176—179°, monokline, glänzende, farblose Tafeln aus Bzl. mittels Lg.; Prismen aus Essigäther mittels Lg.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; fast unl. in k. Lg.), B. aus Äthoxymethylenacetessigäther mittels absol. alkoh. Ammoniak in der Kälte; verhält sich wie ein Säureamid, giebt mit alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz, $(C_6H_9O_3)$=CH·NHK, mit

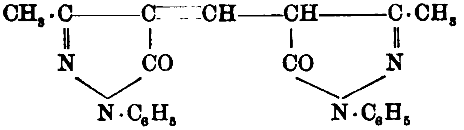
wss. Kupferacetat in alkoh. Lsg. das Kupfersalz, $[(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot NH]_2Cu$ (F. 195 bis 198°, unscharf; dunkelamethystfarbene Blättchen aus sd. A.

Derivate des Amidomethylenacetessigäthers: α. *Benzamidomethylenacetessigäther*, $(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (F. 95°; schwach gelbliche Nadeln und Prismen aus h. A.), B. nach HAASE sowohl durch Benzoylierung des Amidomethylenäthers, als auch aus Äthoxymethylenacetessigäther und Benzamid. — β. *Acetamidomethylenacetessigäther*, $(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (F. 88°; farblose, lange Nadeln aus h. Ä. mittels Lg.), B. aus Äthoxymethylenacetessigäther mittels Acetamid bei 100—140° (10—20 Min.). — γ. *Harnstoffderivat (Carbamidomethylenacetessigäther)*, $(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (F. 191—192°; blendend weifse Blättchen aus h. A.), B. aus dem Äthoxymethylenacetessigäther und Harnstoff bei 140°. — δ. *Anilid des Oxymethylenacetessigäthers*, $(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 45—46°; glänzende, hellgelbe Täfelchen aus sd. Lg.), B. aus dem Äthoxymethylenäther (Lsg. in absol. Ä.) und Anilin (Eiskühlung). — 8. *Amidomethylenacetessigsäuremethyläther*, $(C_5H_6O_3)\!=\!CH\cdot NH_2$ (F. 109°; glänzende Nadeln aus h. Bzl.), B. aus dem äthoxymethylenacetessigsauren Methyl mittels methylalkoh. Ammoniak. — Derivate: α. *Anilid des Oxymethylenacetessigsäuremethyläthers*, $(C_5H_6O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 84—85°, weifse Nadelstrahlen aus h. Lg.). — β. *p-Toluidid des Oxymethylenacetessigsäuremethyläthers*, $(C_5H_6O_3)\!=\!CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3(p)$ (F. 86—87°; weifse Prismen aus sd. Lg.). — 9. *Methenyl-bis-acetessigäther* (IV.), $C_{13}H_{18}O_6$ (F. 96°; kurze Prismen aus h. Lg., CS_2; farblos oder

IV.



V.



etwas gelblich; wl. in sd. W.; ll. in A., Ä., Eg., Chlf.; stark sauer; alkoh. Lsg. mit Spur von $FeCl_3$ blauviolett bis braunviolett), B. aus Acetessigäther, Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid (2 : 1 : 3 Moleküle) (Kochen; ½ Tag); besser aus Äthoxymethylenacetessigäther u. alkoh. Natracetessigäther bei gewöhnlicher Temperatur:

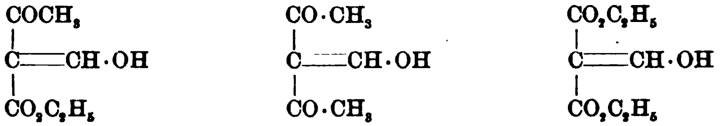
$$(C_6H_8O_3)\!=\!CH\cdot OC_2H_5 + C_6H_9NaO_3 = (C_6H_8O_3)\!=\!CH\!-\!(C_6H_8NaO_3) + C_2H_5OH.$$

10. *Methenyl-bis-methylphenylpyrazolon* (V.), $C_{21}H_{18}N_4O_2$ (F. 180—181°; orangegelbe bis hellbräunliche Nadeln aus sd. Essigäther; wl. in A., Ä., Bzl., k. Eg., Essigäther: s. a. BETHORN und KNORR, LIEBIG's ANN. **238**. 156. 184; C. **87**. 895), B. aus Methylphenylpyrazolon und Orthoameisenäther. — Die Methenylverbb. (VI.) verhalten sich noch wie ziemlich starke SS.; sie sind l. in Alkalicarbonaten u. können mit n-Natron titriert werden; stehen jedoch hinsichtlich der Acidität den Oxymethylenverbb. (VII.) erheblich nach, welch' letztere unter den nur aus C, H und O bestehenden Substanzen wohl die ersten sein dürften, welche, ohne Carboxyl zu enthalten, den Monocarbonss. (mit Ausnahme der Ameisens.) an Stärke gleichkommen, bezw. einzelne derselben übertreffen.

VI.

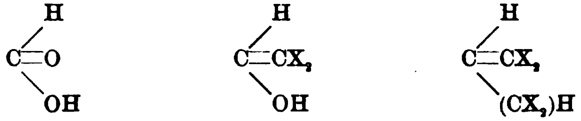
Die Methenylverbb. gehen leicht durch innere Kondensation in Derivate des Benzols und durch Umsetzung mit Ammoniak in Pyridinabkömmlinge über.

VII.



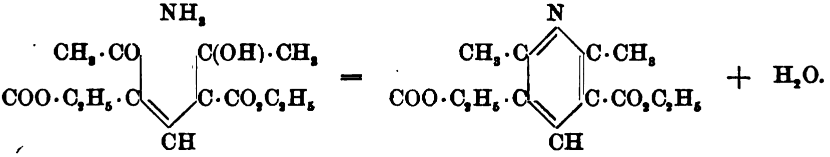
Betrachtet man die Oxymethylenverbb. vom Typus des Oxymethylenacetessigäthers (s. o.) als Ameisens., in welcher der intraradikale Sauerstoff durch ein mit zwei negativen Gruppen X(—CO—R oder —$CO_2C_2H_5$) beladenes Kohlenstoffatom ersetzt ist (s. VIII.), so ergiebt sich, dafs die Gruppe X_2C= auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom eine ähnliche, wenn auch nicht völlig so starke Wirkung ausübt, wie der vollwertig gebundene Sauerstoff. Auch bei den Methenylverbb. (IX.) ist es das anliegende =CX_2, welches die an sich nur schwach saure Gruppe —$C(X_2)H$ so beeinflufst, dafs deren Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzbar wird.

VIII. IX.

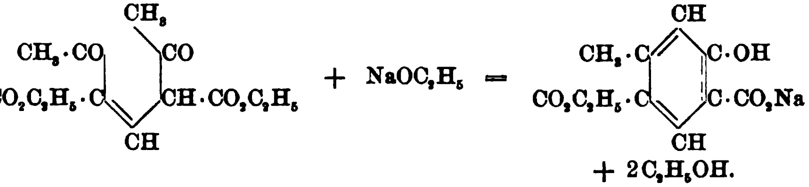


11. *Lutidindicarbonsäureäther* (X.), $C_{13}H_{17}NO_4$ (F. 73°, farblose Nadeln aus Methylalkohol; identisch mit der Verb. von Engelmann, Liebig's Ann. **231**. 50; ferner Griess und Harras, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1307), B. durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges von Methenylbisacetessigäther, Ammoniumacetat u. Eg.:

X.



12. Durch Kochen des Methenylbisacetessigäthers (Lsg. in wenig A.) mit alkoh. Natriumäthylat (3 Mol.) erfolgt innere Kondensation zu dem Natriumsalz des Metaoxyuvitinsäuremonoäthyläthers, $C_{11}H_{11}O_5Na + 3H_2O$ (F. 230—231° unter Zers.; weifse Prismen aus w. W.; Rk. neutral):

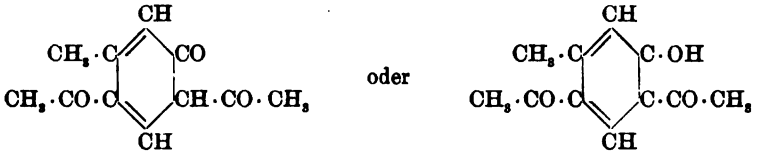


Weitere Salze der *Äthersäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ (F. 185—186°; glänzende Blättchen aus sd., 30%ig. Essigs.; Nadeln aus h. Toluol; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rotviolett; wl. in k. W.; mäfsig l. in h. W.): α. Bariumsalz, $(C_{11}H_{11}O_5)_2Ba + 4H_2O$, weifse Blättchenwarzen aus sd. W. — β. Silbersalz, $C_{11}H_{11}O_5Ag$, weifser Nd. — 13. *Xanthophansäure*, $C_{18}H_{20}O_8$ (F. 143—144°; orangegelbe Nadeln in Halbkugeln aus h. A.; wl. in k. A.; kl. in W.; zll. in k. Bzl., Eg.; sll. in Chlf.; färbt in alkoh. Lsg. die Haut intensiv rot mit einem Stich ins Rosaviolette; Lsg. in englischer Schwefels. dunkel-

rot, beim Erwärmen schöne gelbrote, bezw. moosgrüne Fluoreszenzerscheinung); B. als Natriumsalz, $C_{18}H_{19}O_8Na$, neben *Glaukophansäure*, $C_{27}H_{26}O_{12}$ (F. 188—189°; schwarze Nädelchen mit schwach bräunlich-grünem Oberflächenschimmer aus h. Bzl.; wl. in Ä.; zll. in h. Bzl., Eg.; sll. in Chlf., Nitrobenzol; etwas dunkelblau l. in h. W.; Lösung in englischer Schwefelsäure tief dunkelblau), resp. deren Natriumsalz, $C_{27}H_{25}O_{12}Na$ (äußerst feine Nädelchen und Flitter von grünem Bronzeglanz; in sd. A. tiefblau, etwas violettstichig wl.; dunkelblau l. in sd. W.), durch Erhitzen von 2 Mol. Äthoxymethylenacetessigäther mit 1 Mol. Natracetessigäther.

B. Derivate des Acetylacetons. 1. *Äthoxymethylenacetylaceton*, CH_3—CO—C(: $CH\cdot OC_2H_5$)—CO—CH_3 (Kp_{16}. 140—142°; Kp. 256—258°; farblose, etwas dickliche Fl.; beim Aufbewahren rötlich u. bräunlich; in W. in jedem Verhältnis mischbar u. sehr rasch in A. u. Oxymethylenacetylaceton zers.), B. durch Kochen (40 Min.) von Acetylaceton (100 g), Orthoameisenäther (148 g) u. Essigsäureanhydrid (204 g). — 2. *Methoxymethylenacetylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot C($: $CH\cdot OCH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (F. 6—7°; Kp_{16}. 140°; farbloses Öl, beim Aufbewahren sich rötend), B. aus Acetylaceton, Methylorthoformiat und Essigsäureanhydrid. — 3. *Oxymethylenacetylaceton* (s. o. VII.), $C_6H_8O_3$ (F. 47—48°; Kp. 198—200° unter geringer Zers.; Kp_{20}. 97—98°, weiſse Prismen und Nadeln; mäſsig l. in k. W.; zll. in sd. W.; starke, einbasische S.; ll. in wss. Alkalien), B. aus Äthoxymethylenacetylaceton mittels W.; giebt u. a. folgende Salze: Calciumsalz, $(C_6H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ (farblose Nadelbüschel aus W.). — Bariumsalz, $(C_6H_7O_3)_2Ba$ (farblose Nadelbüschel aus W.). — Silbersalz, $C_6H_7O_3Ag$ (weiſser, krystallinischer Nd.). — Kupfersalz, $(C_6H_7O_3)_2Cu$ (F. 214° unter vorhergehender Bräunung; kornblumenblauer Nd. aus konz. Lsgg.; ll. in h. W.; wl. in Bzl.). — 4. *Benzoat des Oxymethylenacetylacetons*, $CH_3\cdot CO\cdot C($: $CHO\cdot C_7H_5O)\cdot CO\cdot CH_3$ (F. 71°; farblose Prismen und Tafeln aus w. A.; wl. in k. Ä.), B. mittels Benzoylchlorid. — 5. *Amidomethylenacetylaceton*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH_2$ (F. 144°; glänzende Nadeln aus h. W.; Prismen und Täfelchen aus sd. Essigäther; swl. in Ä.; schwach sauer); B. aus Äthoxymethylenacetylaceton (äther. Lsg.; Eiskühlung) mittels alkoh. Ammoniak. — Derivate desselben: Kupfersalz (F. 218°; amethystfarbener, krystallinischer Nd.; kl. in W. etc.). — *Acetylderivat (Acetamidomethylenacetylaceton)*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (F. 62°; farblose, glänzende Nadeln aus wenig h. Essigäther; ll. in h. W., verd. k. Kalilauge, in letzterer Lsg. rasch zers.), B. aus dem Äthoxymethylenäther mittels Acetamid bei 150—160°. — *Benzamidomethylenacetylaceton*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (F. 101°; farblose, glänzende Nadeln aus sd. Essigäther), B. aus dem Äthoxymethylenäther mittels Benzamid bei 160°. — *Carbamidomethylenacetylaceton*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (F. 187° unter Zers. und Gasentw.; weiſse Nadeln und Prismen aus h. A.), B. aus Äthoxymethylenacetylaceton und Harnstoff bei 100—140°.

XI.

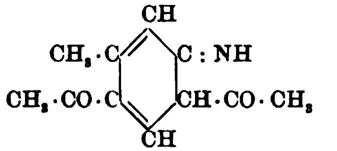


(Diacetylmetakresol.)

— *Anilid des Oxymethylenacetylacetons*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F. 90—91°; farblose Nadeln aus sd. Lg.; wl. in Ä.; kl. in k. W.; l. in sd. W.), B. aus dem Äthoxymethylenäther (äther. Lsg.; Eiskühlung) mittels Anilin (allmählicher Zusatz). — *Paratoluidid*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$(p) (F. 139—140°, farblose Blättchen und Prismen aus h. Bzl.-Lg.). — *Benzylanilid*, $(C_5H_6O_2){=}CH\cdot N(C_6H_5)(C_7H_7)$ (F. 106°; glänzende Nadeln aus h. Essigäther), B. aus Äthoxymethylenäther mittels Benzyl-

anilin bei 140—150°. — 6. *Methenylbisacetylaceton* (s. o. VI.), $(CH_3 \cdot CO)_2 \cdot C{=}CH$—$CH(CO \cdot CH_3)_2$ (F. 117—118°, farblose Prismenrosetten aus h. Essigäther, Bzl.; kl. in Lg.; reichlich l. in h. W.; wl. in Ä.; ll. in w. A.; intensiv bitter), B. aus Äthoxymethylenacetylaceton (15,6 g in 50 g absol. A.) u. pulverisiertem Kaliumacetylaceton (13,8 g) und Versetzen der Lsg. des resultierenden Kaliumsalzes (gelbe bis orangefarbene Prismen) in wenig W. mit verd. Schwefels. — 7. *Diacetyllutidin (α-Dimethyl-β-diacetylpyridin)*, $C_{11}H_{13}NO_2$ (F. 73—74°; farblose Täfelchen aus niedrigstsd. Lg.; ll. in A., Ä.; zll. in sd. W.), B. aus Methenylbisacetylaceton mittels konz. wss. Ammoniak (2—3 Tage; gewöhnliche Temperatur). — 8. Verb. (XI.), $C_{11}H_{12}O_3$ (F. 112°; Kp. 310°; weifse, glänzende Nadeln aus sd. 30%ig. Essigs.; swl. in k. W.; mäfsig l. in sd. W., Ä., A.; ll. in Chlf., Eg., alkoh. Lsg. durch wenig $FeCl_3$ rotviolett, durch mehr dunkelkirschrot; mäfsig stark sauer), B. durch innere Kondensation des Methenylbisacetylacetons beim Kochen (6—8 Stdn.) der dunkelgelbroten, wss. Lsg. des bei der Darst. des letzteren erhaltenen Kaliumsalzes (s. o.). Die Verb. wird aus der wss. Lsg. des zunächst resultierenden Kaliumsalzes (swl. in A.) mittels verd. Schwefels. ausgefällt. Ammoniak verwandelt dieselbe in eine dem Diacetyllutidin isomere Substanz (XII. ?), $C_{11}H_{13}O_2N$ (F. 235° unscharf, unter Aufschäumen; erweicht und bräunt sich von 226° an; gelbliche Prismen aus konz. Ammoniak; wollige, gelbliche Nädelchen durch Sublimation; kl. in k. W.; wl. in A., Ä., Chlf.; reichlicher l. in h. A.; leicht zersetzbare Base; in k. verd. Schwefels. farblos l., durch Ammoniakzusatz wieder gelb). (Fortsetzung folgt.) (LIEBIG's Ann. **297**. 1—75. 12/8. [24/5.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

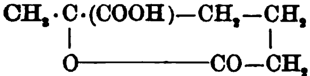
XII.



Fr. Fichter u. **Eugen Gully**, *Über die δ-ε-Heptensäure.* Die Darst. der δ-ε-ungesättigten SS. gelang auf einem analogen Wege, wie die der γ-δ-ungesättigten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2367; C. **96**. II. 1021). Durch Einw. von γ-Chlorbuttersäureester auf Kaliumacetessigester wurde *Acetyladipinsäureester*, $H_5C_2OOC \cdot CH(COCH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot COOC_2H_5$ (Kp_{12}. 160°) gewonnen, der bei der Ketonspaltung ω-Acetylvaleriansäure (PERKIN, J. Chem. Soc. London **57**. 229; C. **90**. I. 101), bei der Säurespaltung Adipins. und Essigs. und bei der Reduktion mit Na-Amalgam, neben Adipins. *ε-Oxy-α-äthyladipinsäure (Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5)*, $HOOC \cdot CH \cdot [CH(OH) \cdot CH_3] \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, ergab. Letztere S., die nur in Form eines in Ä. wl., in W. ll. Sirups erhalten werden konnte, besafs auch nur amorphe Salze, ($C_8H_{12}O_5 \cdot Ba$. In W. ll. — $C_8H_{12}O_5 \cdot Ca$. Dem Ba-Salz ähnlich. — $C_8H_{12}O_5 \cdot Ag_2$. Lichtempfindliches Pulver); bei der Destillation zerfiel sie in CO_2, H_2O, δ-ε-Heptensäure u. Äthylidenadipinsäure, welche durch Behandeln mit Wasserdampf getrennt wurden. — *δ-ε-Heptensäure(2-Hepten-7-säure)*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$. Mit Wasserdampf flüchtiges, farbloses Öl; Kp. 222—224°. — Ca-Salz $(C_7H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen. — Ag-Salz. In. h. W. fast unl. Flocken. — Cd-Salz amorph. — Die S. addiert Br zu einem öligen Dibromid und HBr zu einem ebenfalls öligen Hydrobromid, welches beim Kochen mit W. in *δ-Oxyheptansäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, umgesetzt wurde, deren in W. ll. Ba-Salz $(C_7H_{13}O_3)_2 \cdot Ba$ bei 80 bis 90° schm., während das Ag-Salz $C_7H_{13}O_3 \cdot Ag$ ein farbloser, pulviger Nd. ist. Charakteristisch für die δ-Oxysäure ist, dafs sie beim Aufkochen mit HCl in ein unbeständiges *δ-Lakton* übergeht. — *Äthylidenadipinsäure*, $CH_3 \cdot CH : C(COOH) \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$. Krystalle aus W.; F. 130°; mit Wasserdampf nicht flüchtig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2047—50. 27/9. [August.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

Fr. Fichter und **Werner Langguth**, *Über die α-Oxy-α-methyladipinsäure und*

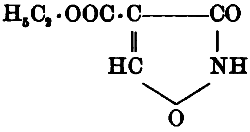
δ-ε-Hexensäure. Um zu erfahren, welche Prodd. eine S. bei der Dest. liefern würde, die OH- und COOH an demselben C-Atom enthält, haben sich Vff. die *α-Oxy-α-methyladipinsäure (Hexanol-5-säure-1-methylsäure-5)*, $CH_3 \cdot C(COOH)(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, (Kleine Nadeldrusen aus Ä.-PAe.; F. 92°) durch Anlagerung von HCN an die von L. WOLFF (LIEBIG's Ann. **256**, 56) beschriebene Acetobuttersäure $CH_3 \cdot CO(CH_2)_3 \cdot COOH$ und Verseifen des so erhaltenen Nitriles mit Salzs. dargestellt. Die S., deren Erdalkalisalze sll. und amorph sind, geht durch längeres Erhitzen auf 100° in die außerordentlich hygroskopische u. unbeständige *Capro-δ-lakton-δ-carbonsäure*



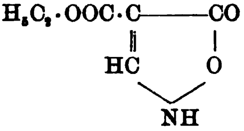
über und liefert bei der trockenen Dest. neben einer zweibasischen, ungesättigten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen *Säure* $C_7H_{10}O_4$ vom F. 153°, zu etwa gleichen Teilen ein Gemisch von *γ-δ-Hexensäure*, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (FICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2367: C. **96**. II. 1021) und *δ-ε-Hexensäure*, $CH_2:CH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, die mit Wasserdampf flüchtig sind und durch ihre Ba-Salze getrennt wurden. Die letztere S. siedet bei 202—204°; sie addiert HBr zu einem Hydrobromid, welches beim Kochen mit W. *Capro-δ-lakton* (L. Wolff, LIEBIG's Ann. **216**. 135; C. **83**. 403) ergiebt; ihr Ba- und Ca-Salz sind in W. und A. sll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2050—53. 27/9. [August.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Notiz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxylglutakonsäureester.* In Würdigung der von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1480; C. **97**. II. 201) angeführten Gründe formuliert Vf. den von ihm aus Dicarb-

I.



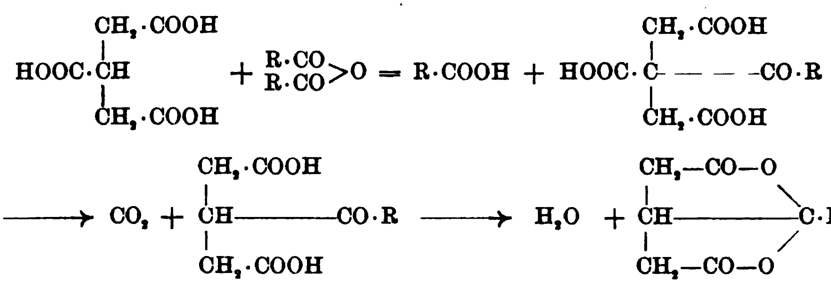
II.



oxylglutakonsäureester und Hydroxylamin erhaltenen Ester $C_6H_7NO_4$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1083; C. **97**. II. 20) nicht mehr als Pyroxolon- (I.), sondern als Isoxolonderivat (II.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2031—32. 27/9. [13/8.] Gonville und Cajus College. Cambridge.) STELZNER.

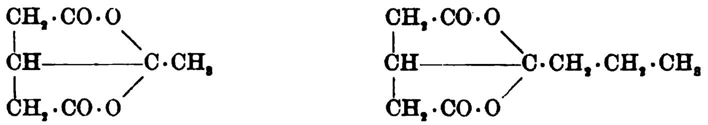
A. Pospjechoff, *Die Einwirkung einer Mischung von Zink und α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd.* (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 420—25. [27/3.] Kiew. — C. **97**. II. 571.) PINKUS.

Rudolph Fittig, *Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze. Bildung von Ketodilaktonen, Ketonsäuren und Ketonen.* Als Vf. behufs Gewinnung von zweibasischen Ketonsäuren nach Analogie der Parakonsäurensynthese auf ein Gemisch von tricarballylsaurem Na und Benzaldehyd Essigsäureanhydrid einwirken liefs, ergab sich, dafs die Rk. in ganz anderer Weise verläuft. Das Methylenwasserstoffatom der Tricarballylsäure ist durch Säureradikale ersetzbar; die so erhaltene dreibasische Ketons. spaltet — als zweifach substituierte Acetessigs. — leicht CO_2 ab, und die nun vorhandene zweibasische Ketons. geht (schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator) in Ketodilaktone (vgl. VOLHARD, LIEBIG's Ann. **253**. 206; **267**. 48; C. **89**. II. 650; **92**. I. 161; EMERY, LIEBIG's Ann. **295**. 94; C. **97**. I. 686) über:



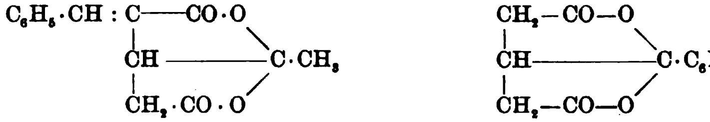
So wurden die folgenden *substituierten Ketodilaktone* erhalten: *Ketodilakton der β-Acetglutarsäure* (EMERY, l. c.), $C_7H_8O_4$ (I.), bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von Tricarballyls. oder deren Na-Salz mit Essigsäureanhydrid auf 120—130°; bei Anwendung von Buttersäureanhydrid wird das homologe *Ketodilakton*, $C_9H_{12}O_4$ (II.) (F. 55°), und aus tricarballylsaurem Na und Essigsäureanhydrid in Ggw. von

I. II.



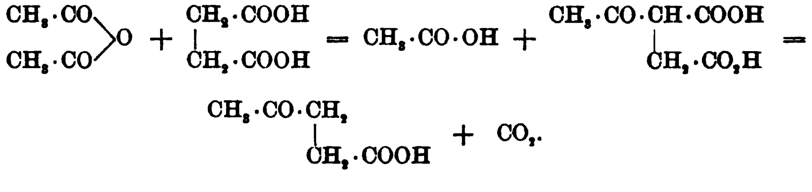
Benzaldehyd ein *Ketodilakton*, $C_{14}H_{12}O_4$ (III.) (glänzende Blättchen aus $CHCl_3$ + Lg., F. 160°; unl. in W.; swl. in Ä.; zll. in h. verd. Essigs.), erhalten, welches eine *Benzylidenverbindung* von I. darstellt. Beim Erhitzen von tricarballylsaurem Na mit Benzoësäureanhydrid wird ferner ein entsprechendes *Phenylderivat* (IV.), Krystalle

III. IV.



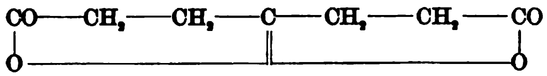
vom F. 137°, gewonnen. — Diese neutralen, in kohlensauren Alkalien unl. Ketodilaktone nehmen beim Kochen mit Ätzalkalien 1 Mol. H_2O auf, unter B. wenig beständiger, zweibasischer SS., welche sich leicht wieder in die neutralen Verbb. zurückverwandeln.

Die Rk. ist auf die Tricarballyls. nicht beschränkt; ganz allgemein wirkt das Essigsäureanhydrid heftig auf die Na-Salze der Fettss. ein, bei ungesättigten SS. oft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter völliger Verkohlung der Substanzen. Beim 4—5-stünd. Kochen von freier Bernsteins. mit Essigsäureanhydrid ließs sich aus den Reaktionsprodd. eine geringe Menge einer S. isolieren, die wahrscheinlich *Lävulinsäure* war, entstanden nach folgender Gleichung:



Ferner dürfte die B. der *Hydrochelidonsäure* bezüglich ihres Dilaktons (V.) nach Volhard (Liebig's Ann. **267**. 95; C. **92**. I. 161) auf eine intermediäre Entstehung von Bernsteinsäureanhydrid zurückzuführen sein. — Auch auf die einbasischen Fettss.

V.



wird die Einw. der Säureanhydride eine ähnliche sein, u. z. B. die Darst. der Ketone nach Kipping (J. Chem. Soc. London **1890**. 532. 980; **1893**. 452; C. **90**. I. 961; II. 545; **93**. I. 721) auf Umsetzung von noch vorhandener S. mit infolge der Einw. des P_2O_5 entstandenem Anhydrid beruhen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2145—50. 27/9. [8/8.] Chem. Inst. d. Univ. Straſsburg.) Stelzner.

C. J. Lintner, *Zur Chemie der Stärke.* Miſsverständnisse und Angriffe, die gegen die Arbeiten des Verf. über Abbau der Stärke mit Diastase und mit Oxals. (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2533; **28**. 1522; C. **94**. I. 22; II. 426; **95**. II. 394) erhoben worden sind, geben zu folgenden Ausführungen Anlaſs.

Die chemische Natur der Dextrine. Als „*Dextrine*" sind hydrolytische Spaltungsprodukte der Stärke mit höherem Molekulargewicht als dem der Maltose zu bezeichnen; allgemeine Formel $(C_6H_{12}O_6)_x—H_2O_{(x-1)}$; sie unterscheiden sich von den Zuckern, die von derselben Formel ableitbar sind, nur durch kompliziertere Zus.; sie reduzieren Fehling'sche Lsg., da sie freies Carbonyl enthalten; das Reduktionsvermögen nimmt mit sinkendem Molekulargewicht und Annäherung an die Maltose zu. Zu unterscheiden sind hiervon die synthetischen Dextrine, die durch diastatische Enzyme nicht verändert werden und sich auch sonst verschieden verhalten, ferner die in der Natur vorkommenden löslichen Gummiarten, die Fehling'sche Lsg. nicht reduzieren, und schlieſslich die Abbauprodd. der Stärke durch Glycerin (Zulkowski).

Isolierung der Dextrine. Zum Ziel führt nur die Fraktionierung mit verd. A.; es kommt aber nicht nur auf die Stärke des A., sondern auch auf den Gehalt der Lsgg. an; auch die Reihenfolge der Operationen ist zu beachten, und die Prodd. sind durch vereinte Bestimmung des Molekulargewichtes, der Drehung, der Reduktion, der Jodreaktion und der Osazonprobe auf ihre Reinheit zu prüfen. Durch alkoh. Baryt- oder Kalkmilchlsg. lassen sich die Dextrine zwar fällen, aber nicht trennen, da sie dabei chemisch verändert werden.

Amylodextrine. Dieser Name, der vom Vf. dem ersten Abbauprod. der Stärke gegeben wurde, ist durch „*lösliche Stärke*" oder „*Amidulin*" zu ersetzen, weil jener Name von anderen Forschern für andere Abbauprodd. der Stärke benutzt worden ist, und weil auf das Amylodextrin von Lintner nach dem oben Ausgeführten die Bezeichnung Dextrin nicht paſst. Es verhält sich in den meisten Beziehungen wie Stärke, es liefert aber beim Erkalten der wss. Lsg. keinen Kleister. Es ist vermutlich nicht durch hydrolytische Spaltung entstanden, denn es hat keine nachweisbare Carbonylgruppe; auch wird es durch Barytw. aus sehr verdd. Lsgg. quantitativ gefällt, was bei den hydrolytischen Spaltungsprodd. nicht der Fall ist. — *Erythrodextrine.* Ihre Existenz ist von Arthur Meyer (Unterss. über die Stärkekörner, Jena 1895) und anderen bestritten worden. Vf. hat bei der Sorgfalt, die auf die Fraktionierung verwandt wurde, keinen Grund, an der Einheitlichkeit der drei Erythrodextrine zu zweifeln. Das Erythrodextrin IIα ist jetzt von Henderson (Inaug.-Diss. München 1897) auch unter den Diastaseabbauprodd. der Stärke gefunden worden. — *Achroodextrine.* Die Existenz zweier Achroodextrine ist von Arthur Meyer u. von Ost (Chem.-Ztg. **19**. 1501; C. **95**. II. 593) bestätigt worden;

ein drittes von PRIOR (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **1896**. **3**. 322; C. **96**. II. 86) angekündigt, aber nicht beschrieben. Die Malto- (Achroo-) dextrine) von LING u. BAKER (Chem.-Ztg. **21**. 99; C. **97**. I. 461) hält LINTNER nach den Angaben dieser Forscher für Gemenge. — *Isomaltose*. Die Isolierung dieses Kohlehydrates in festem Zustande ist dem Vf. nicht gelungen. Die Einwände von BROWN u. MORRIS (J. Chem. Soc. London **67**. 709; C. **95**. II. 567), von OST (Chem.-Ztg. **19**. 1501; C. **95**. II. 593), von ULRICH (Chem.-Ztg. **19**. 1523; C. **95**. II. 594) u. von PRIOR können aber die Nichtexistenz der Isomaltose nicht beweisen, da diese Forscher die Fraktionierung nicht weit genug getrieben u. nicht alle vorgeschriebenen Prüfungen angestellt haben. Vf. findet ferner Stützen für das Vorhandensein der Isomaltose darin, daſs bei der Hydrolysierung der Stärke durch Oxalsäure Maltose nicht, aber bestimmt ein anderer Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, gefunden wurde; ferner in der Arbeit von SIEBEN über Stärkezucker und Honig (Z. Ver. Rübenzucker-Industrie **1884**. 837, da man das anormale Verhalten seiner „Maltose" dadurch erklären kann, daſs er Isomaltose unter den Händen hatte. Auch LING u. BAKER haben bei der Einw. von Diastase auf Stärke einen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ bekommen, den Vf. für Isomaltose hält, den sie aber Maltodextrin nennen. Vielleicht besteht die durch Hydrolyse erhaltene Isomaltose aus einer vergärbaren und einer nicht vergärbaren (vgl. die künstliche Isomaltose von E. FISCHER) Modifikation. (Chem.-Ztg. **21**. 737 bis 738 u. 752—54. 15/9. u. 18/9.) RASSOW.

A. Wróblewski, *Über die lösliche Stärke.* Vf. weist darauf hin, daſs man die *„lösliche Stärke"* vom *„Amylodextrin"* wohl zu unterscheiden habe: Erstere, das primäre Umwandlungsprod. der Stärke, wird von J rein blau gefärbt und reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, letzteres, ein Umwandlungsprod. der „löslichen" Stärke, wird von J rotbraun gefärbt u. reduziert FEHLING'sche Lsg. schwach. — Zur Darstellung von löslicher Stärke wird folgende Vorschrift gegeben: Man verreibt 100 g bester Reisstärke mit kleinen Quantitäten 1%ig. KOH u. läſst 2—4 Stdn. stehen; die gleichmäſsig gequollene M. wird unter gutem Mischen weiter mit kleinen Portionen derselben KOH versetzt, bis das Vol. des Ganzen 600—800 ccm beträgt. Die erhaltene Gallerte wird im Kolben auf dem Wasserbade so lange unter beständigem Umschütteln erhitzt, bis sie ganz dünnflüssig geworden ist, dann auf freier Flamme 20—30 Minuten gekocht, filtriert, mit Essigs. schwach angesäuert, mit dem gleichen Vol. 95%ig. A. ausgefällt, wieder gelöst, wieder gefällt, in wenig W. gelöst, durch Einflieſsenlassen letzterer Lsg. in viel A. nochmals ausgefällt und schlieſslich mit A. und Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Das so gewonnene, schneeweiſse Präparat enthält nur sehr wenig Asche und ist in W. zu etwa 4% l. — Dieses Verf., welches als erstes die katalytisch spaltende Wirkung von verd. Alkalien auf Stärke benutzt, liefert keine Alkaliverbb. der Stärke, wie sie von PFEIFFER und TOLLENS (LIEBIG's Ann. **210**. 285; C. **81**. 757) beschrieben wurden; Vf. stellt dasselbe den hydrolytisch-fermentativen Prozessen an die Seite, welche durch Trypsin hervorgerufen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2108—10. 27/9. [9/8.] Laborat. d. Prof. E. SCHULZE. Zürich.) STELZNER.

C. Hartwich, *Gummi von Angra Pequena.* Dieser Gummi kam dieses Frühjahr in kleinen Posten über Hamburg in den Handel. Er bildet rundliche, mit vielen Sprüngen versehene Stücke von hellgelblicher oder schwach rötlicher bis brauner Farbe, welche in W. ll. sind und einen zähen, dickfl., nicht ganz klaren Schleim geben. Viskosität 2,15 (arabischer Gummi = 1, Senegalgummi = 1,7). Drehungsvermögen des Gummischleimes (1 Tl. Gummi, 2 Tle. W.) $+3,3^{0}$ (Rohrlänge 25 mm). Der Gummi trübt sich mit Bleiessig und giebt mit Bleiacetatlsg. klare Mischung. Er stammt ziemlich sicher von Acacia horrida Willd. (Apoth.-Ztg. **12**. 624—25. 18/9.) v. SODEN.

Léo Vignon, *Über die Oxycellulose.* In eine sd. Lsg. von 150 g $KClO_3$ in 3000 ccm H_2O werden 30 g reine Cellulose u. allmählich 125 ccm HCl (22°) gegeben und das Gemenge 1 Stde. gekocht. Der weifse Nd. wird mit W. bis zur neutralen Rk., dann mit A. gewaschen und getrocknet. Die *Oxycellulose* wird bei 100° gelb, ist unl. in neutralen Lösungsmitteln, wird von J u. H_2SO_4 blau gefärbt. Die Verb. ist ein Gemenge von 25 % Cellulose und 75 % Oxycellulose, wie aus der Einw. von schm. KOH bei 180° hervorgeht. Es ergiebt sich dabei folgendes Resultat:

	Cellulose	Oxycellulose
Löslich in schm. KOH	12 %	87,58
Unl. „ „ „	88 %	12,42.

In Anbetracht dieses Umstandes und der Ergebnisse der Elementaranalyse berechnet Vf. die Formel $C_{24}H_{38}O_{21}$ für die Oxycellulose.

	Cellulose	Oxycellulose
Verbrennungswärme . .	4224—4190 Cal.	4133—4124 Cal.

Bei Bestimmung der durch Eintauchen der Cellulose und Oxycellulose (je 10 g) in 500 ccm norm. KOH bei 13° entwickelten Wärme wurde für die Cellulose eine Entw. von 0,74 Cal., für die Oxycellulose von 1,30 Cal. pro 100 g erhalten.

Die Bestimmung der Absorption von Farbstoffen ergab für die beiden Produkte folgende Resultate:

	Absorption pro 1 g Substanz	
	Safranin	Methylenblau
Cellulose	0,000 g	0,002 g
Oxycellulose . . .	0,007 „	0,006 „

Bei Einw. von wss. KOH-Lsg. auf Oxycellulose entsteht eine goldgelbe Lsg., welche FEHLING'sche Lsg. reduziert, beim Ansäuern mit HCl entfärbt wird u. einen weifsen Nd. ausscheidet. Die Oxycellulose verliert bei der Behandlung mit KOH (30° Bé.) 39 % ihres Gewichtes, der durch SS. erhaltene Nd. beträgt 8—9 % des Gewichtes der Cellulose. Im Folgenden sind die Verbrennungswärmen dieser verschiedenen Prodd. zusammengestellt:

Oxycellulose	4133 Cal.	Niederschlag durch Säuren .	3929 Cal.
Oxycellulose, durch KOH erschöpft	4201 „	Cellulose	4224—4190 „
		Saccharose	3955 „

Während die Oxycellulose und die mit KOH erhaltene Lsg. stark FEHLING'sche Lsg. reduzieren, reduziert die mit wss. KOH-Lsg. erschöpfte Oxycellulose nicht mehr. SCHIFF'sches Reagens giebt mit Oxycellulose eine intensive violette Färbung, die Oxycellulose hat also Aldehydfunktion. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 448 bis 450. [20/9.*].) HESSE.

Ed. Lippmann und **Carl Regensdorfer,** *Über Einwirkung von Dichloräthylamin auf Äthylamin.* Läfst man nach TSCHERNIAK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1464; C. **76**. 243) dargestelltes *Dichloräthylamin*, $C_2H_5 \cdot NCl_2$, ein gelbes, scharf riechendes Öl vom Kp. 86—90°, unter intensiver Eiskühlung langsam zu wasserfreiem Äthylamin zutropfen, so bildet sich innerhalb 24 Stdn. ein Prod., welches, nachdem man Ä. und Äthylamin vorsichtig im Wasserbade abdestilliert hat, bei 10 mm Druck zwischen 35—39° übergeht. Hat man aus demselben mittels Al-Amalgam nach H. WISLICENUS alles Chlor entfernt, so gewinnt man durch nochmalige Dest. im Vakuum reines *Äthyldiäthylidendiamin*, $H_5C_2N{<}{CH(CH_3) \atop CH(CH_3)}{>}NH$. Campherähnlich

riechendes Öl; Kp_{10}. 35—37°; reagiert alkalisch; reduziert in der Wärme ammoniakalische $AgNO_3$- und $HgCl_2$-Lsg., nicht aber FEHLING'sche Lsg.; wird von W. nicht zers., jedoch von SS. hydrolysiert, wobei NH_3, Aldehyd, Äthylamin und Äthylhydroxylamine erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2053—57. 27/9. [13/8.] Chem. Labor. von Prof. Dr. LIPPMANN. Univ. Wien.) STELZNER.

J. Battandier u. Th. Malosse, *Über das Retamin.* Das Retamin, $C_{15}H_{26}N_2O$, bildet neutrale Salze, welche 2 Mol. einer einbasischen S. pro Molekül enthalten, u. basische Salze, welche 1 Mol. der S. enthalten. Die Bromhydrate haben die Formeln $C_{15}H_{26}ON_2 \cdot HBr$ und $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HBr$. — Das Jodhydrat, $C_{15}H_{26}ON_2 \cdot 2HJ$, krystallisiert in prächtigen Krystallen. — Sulfat, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ (aus W. krystallisiert). — Bei Zusatz von H_2SO_4 zu einer konz. alkoh. Lsg. des Retamins entsteht ein Sulfat von der Formel $C_{15}H_{26}N_2O \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. — Das mit einem Äquivalent S. verbundene Retamin färbt Phenolphtaleïn nicht. Die Salze mit 2 Mol. S. werden bei Zusatz von NaOH in Salze mit 1 Mol. S. verwandelt:

$$R \cdot 2HBr + NaOH = RHBr + NaBr + H_2O.$$

Man kann also das Molekulargewicht des Retamins schnell bestimmen, indem man eine bestimmte Menge des Alkaloids mit einem bekannten Überschufs titrierter S. und einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt und dann titrierte NaOH bis zur Färbung hinzufügt. Die auf diesem Wege erhaltenen Zahlen stimmen mit dem Molekulargewicht 250 und der Formel $C_{15}H_{26}N_2O$ überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 450—51. 20/9.) HESSE.

Alexander Nahke, *Über Dithiënylphenylmethan und einige Nitro- und Amidoderivate, sowie ihre Sulfosäuren. Dithiënylphenylmethan*, $CH(C_6H_5)(C_4H_3S)_2$ u. seine Nitroderivate gewinnt man in viel besserer Ausbeute, als früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2204; C. **96**. II. 827), wenn man zur Abscheidung derselben aus dem Rk.-Prod. nicht A., sondern überhitzten Wasserdampf (von ca. 200°) anwendet. — Trägt man Dithiënylphenylmethan in durch Eis gekühlte rauchende Schwefels. ein, so erhält man eine *Trisulfosäure*, $CH(C_6H_4 \cdot SO_3H)(C_4H_2S \cdot SO_3H)_2$, die sich beim Eindampfen ihrer wss. Lsg. zers., von der aber die folgenden Salze erhalten wurden: $(C_{15}H_9S_5O_9)_2 \cdot Ba_3 + 8H_2O$. Amorphes Pulver; sll. in W., unl. in A.; wird bei 180° wasserfrei, zers. bei 200°. — $(C_{15}H_9S_5O_9)_2 \cdot Ca_3 + 8H_2O$. — Auch von den drei Nitrotrisulfoss. wurden Salze dargestellt. — Die Reduktion der bereits l. c. beschriebenen Nitrodithiënylphenylmethane mit Sn + HCl oder Zn-Staub + Essigs. in alkoh. Lsg. führte zu den analogen Amidoderivaten: *m-Amidophenyldithiënylmethan*, $CH(C_4H_3S)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^3$. Weifse Nadelbüschel aus PAe.; F. 73—74°; l. in Bzl., $CHCl_3$, h. A. — Chlorhydrat. Nadeln, die sich an der Luft röten und bei 225—235° zers.; beim Erhitzen mit Arsens. entsteht eine intensiv violettrote Färbung. — Nitrat, Nädelchen. — PtSalz, $(C_{15}H_{13}NS_2)_2 H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen. — $SnCl_4$-Doppelsalz, Nadelbüschel; zers. bei 210—220°; l. in wenig h. W., durch viel W dissociiert. — Acetylverb., $C_{15}H_{12}S_2N \cdot (COCH_3)$, Blättchen aus A.; F. 115°. — *p-Amidophenyldithiënylmethan*, $CH(C_4H_3S)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^4$, Nadelbüschel aus PAe.; F. 84-85°. — Chlorhydrat, Nadeln; F. 205—215°. — Nitrat, Nädelchen; fast unl. in k. verd. Salpeterlsg. — Acetylverb., $C_{15}H_{12}NS_2(COCH_3)$, Blättchen aus A.; F. 142—143°. — *o-Amidophenyldithiënylmethan*, $CH(C_4H_3S)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^2$, Nadeln aus PAe.; F. 59—60°. — Chlorhydrat und Nitrat, Nadeln. — Pt-Salz, gelbe Blättchen. — Acetylverb., $C_{15}H_{12}NS_2(COCH_3)$, Blättchen aus A.; F. 153—154°. — Auch die Amidoverb. lassen sich in *Trisulfosäuren* überführen, deren Ba-Salze amorphe, in W. sll., in A. unl. Pulver darstellen, die beim Erhitzen unter Entw. von NH_3 verkohlen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2033—37. 27/9. [14/8.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.) STELZNER.

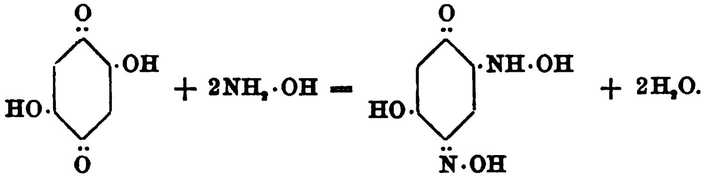
A. Nahke, *Über die Kondensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd, sowie von Thiophen mit einigen Aldehyden.* Über die Darst. der Verbb. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2204; C. **96**. II. 827 u. das voranstehende Ref. — *Dijodthiënylphenylmethan*, $CH(C_4H_2JS)_2 \cdot C_6H_5$, aus Jodthiophen u. Benzaldehyd. Kleine, abgestumpfte, weiſse Nadeln aus Ä.; F. 89°; wl. in A., ll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$. — *Trithiënylmethan*, $CH(C_4H_3S)_3$, aus Thiophenaldehyd u. Thiophen. Nadelbüschel aus PAe.; F. 49—50°; ll. in Bzl., Ä., h. A. — *Dithiënyl-m-tolylmethan*, $CH(C_4H_3S)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^3$, aus m-Tolylaldehyd u. Thiophen. Dickflüssiges, hellcitronengelbes Öl. Kp_{20}. 210—220°. — *Dithiënyläthan*, $CH_3 \cdot CH \cdot (C_4H_3S)_2$, aus Paraldehyd oder Acetal u. Thiophen. Gelbliches, schwach diphenylmethanartig riechendes Öl; Kp. 270—280°; ll. in Ä., Bzl. $CHCl_3$, h. A. — *Dithiënylpropan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_4H_3S)_2$, aus Propionaldehyd und Thiophen. Gelbliches Öl; Kp. ca. 290°. — *Dithiënylheptan*, $(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, aus Önanthol und Thiophen. Hellgelbes Öl; sd. im Vakuum bei 200—203°; ll. in Bzl., Ä., $CHCl_3$, h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2037—39. 27/9. [14/8.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.) STELZNER.

A. Nahke, *Über α-Dithiënyläthylmethylketon oder Acetyl-α-dithiënyläthan*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_4H_3S)_2 \cdot CH_3$. Die in der Überschrift bezeichnete Verb. entsteht durch Kondensation von 1 Mol. Diacetyl, $CH_3CO \cdot CO \cdot CH_3$, mit 2 Mol. Thiophen in $CHCl_3$-Lsg. mittels P_2O_5. Citronengelbes Öl; Kp. 315—320°. Das Hydrazon wurde nur als braunes, dickflüssiges Öl erhalten. — Bei der Einw. von *Brenztraubensäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$, auf Thiophen entstand, neben einer in W. unl., öligen S., das von PETER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2643) zuerst dargestellte *Acetothiënon*, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2040. 27/9. [14/8.] Chem. Institut d. Univ. Rostock.) STELZNER.

A. Nahke, *Über Thiënyläthan und Dithiënyläthylene, sowie die Kondensation von Thiophen mit Benzotrichlorid durch Aluminiumchlorid.* Halogenderivate des im voranst. Ref. erwähnten Dithiënyläthans, $(C_4H_3S)_2.CH.CH_3$, werden durch Kondensation von Thiophen mit halogenisierten Acetalen, bez. Dichloräther erhalten; der zum Übertreiben der Verbb. benutzte Wasserdampf darf keine höhere Temperatur, als 130—140° haben, da sonst Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. — *Dithiënylmonochloräthan*, $(C_4H_3S)_2.CH.CH_2Cl$, aus Thiophen u. Monochloracetal oder Dichloräther. Fast geruchl., hellgelbes Öl; Kp_{22}. 180—181°; geht bei der Dest. unter gewöhnl. Druck in *symm. Dithiënyläthylen (Thiophenstilben)*, $(C_4H_3S \cdot CH : CH \cdot C_4H_3S$, über. (Gelbliche Nadeln aus PAe.; F. 125°; bei gewöhnl. Druck nicht unzers. destillierbar; vereinigt sich in eisgekühlter äth. Lsg. mit Br zu *symm. Dithiënyldibromäthan*, $C_4H_3S \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_4H_3S$, einem weiſsen, krystallinischen Pulver, das sich bei 128° zers.) — *Dithiënylmonobromäthan*, $(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot CH_2Br$, aus Bromacetal und Thiophen; destilliert bei 30 mm Druck, unter teilweiser Abspaltung von HBr, zwischen 200—210° als schwach gelbgrün gefärbtes, fluoreszierendes Öl. — *Dithiënyldichloräthan*, $(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot CHCl_2$, aus Dichloracetal und Thiophen. Groſse, glasglänzende Prismen; F. 32°; Kp_{18}. 190—195°; geht beim kurzen Erwärmen mit alkoh. KOH in *Dithiënylmonochloräthylen*, $(C_4H_3S)_2 \cdot C : CHCl$, über, ein gelbliches Öl, das unter 23 mm bei 170—180°, bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzers. destilliert. — Die *Kondensation des Thiophens mit Benzotrichlorid*, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, in Ggw. von $AlCl_3$ ergab an Stelle des erwarteten Trithiënylphenylmethans, $(C_4H_3S)_3C \cdot C_6H_5$, das vom Vf. bereits Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2205 (C. **96**. II. 827) beschriebene Dithiënylphenylmethan, $(C_4H_3S)_2CH \cdot C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2041—43. 27/9. [14/8.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.) STELZN.

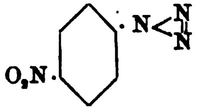
F. Kehrmann und **G. Betsch**, *Über 1,4-Diaminochinon.* Hydroxylamin wirkt in Ggw. von HCl auf symm. Dioxychinon nach folgender Gleichung ein:

IX. X.

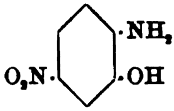


Durch Reduktion, bezw. Oxydation dieses Oxims entstehen nicht Hydrochinonderivate, wie NIETZKI und F. SCHMIDT angenommen haben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22.** 1656; C. **89.** II. 407), sondern Abkömmlinge des Resorcins (KEHRMANN, TIESLER, J. pr. Ch. [2.] **41.** 87; C. **90.** I. 390). — Das 1,4-Diaminochinon wurde dagegen auf folgendem Wege gewonnen: Nach dem Verfahren von FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** 196; C. **94.** I. 467) aus p-Nitrodiazobenzolimid (I.) dargestelltes 2-Amino-5-nitrophenol (II.) wurde mit $SnCl_2$ + HCl zu *Oxy-p-phenylendiamin* (III.) reduziert, dessen Chlorhydrat, $C_6H_8N_2O \cdot 2HCl$ (lange Nadeln aus HCl) in W. ll., in konz. HCl weniger l. ist, u. dessen wss. Lsg. sich an der Luft schnell violett färbt. Kocht man dasselbe mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, so bildet sich ein *Triacetyloxy-p-phenylendiamin*, $C_6H_3 \cdot (O \cdot COCH_3)(NH \cdot COCH_3)_2$ (glänzende Blättchen aus h. W.; F. 234°; zll. in A., Eg., h. W.), welches von verd. NaOH in

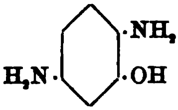
I.



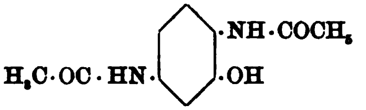
II.



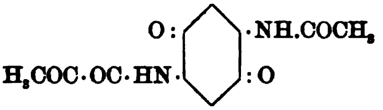
III.



IV.

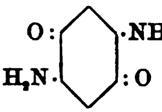


V.

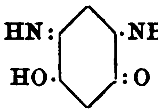


der Kälte zu *Oxy-diacetyl-p-phenylendiamin* (IV.) (glänzende, sich leicht bräunende Nadeln aus h. W., F. 265°; ll. in A., Eg., NaOH; fast unl. in W.) verseift wird. Durch Oxydation dieser Verb. mittels $Na_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. erhält man *1-4-Diacetaminochinon* (V.) (sehr lange, strohgelbe Nadeln aus Eg.; färbt sich gegen 300° dunkel und sublimiert zum Teil, ohne zu schm., unlösl. in W., wl. in k. A.; zll. in sd. Eg.; die braungelbe Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich auf Zusatz von W. gelblich blutrot), dessen Verseifung mit Schwefelsäure zum *1,4-Diaminochinon* (VI.) führt.

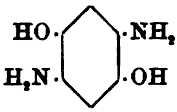
VI.



VII.



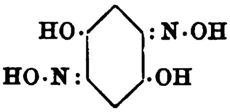
VIII.



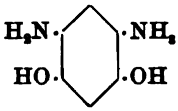
Violett schimmerndes, krystallinisches Pulver, das sich zwischen 325—330° zers., in kalter NaOH unl., in konz. Schwefels. mit gelblich roter Farbe l. ist, die beim Verdünnen mit W. in hellviolett, beim Erhitzen zum Sieden in hellgelb umschlägt. Durch die angeführten Eigenschaften unterscheidet sich die Substanz scharf von dem isomeren *Aminooxychinonimid*, TYPKE's (VII.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 555). — Die Reduktion zum *1,4-Diaminohydrochinon* (VIII.) bewirkt man mit $SnCl_2$ + HCl;

die *Diacetylverbindung*, $C_6H_2(OH)_2 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$, des 1,4-Diaminohydrochinons (weifses, krystallinisches, swl. Pulver, welches zwischen 285—290° sublimiert und bei ca. 310° verkohlt), bildet sich direkt beim kurzen Kochen von Diacetaminochinon mit $SnCl_2$ + (wenig) HCl in alkoh. Lsg. — Das 1,4-Diaminohydrochinon selbst ist ein weifser, sich schnell oxydierender Körper, dessen Chlorhydrat (Nadeln) sich in wss. Lsg. alsbald violett färbt, in stark salzsaurer jedoch gut haltbar ist. — *1,4-Tetracetyldiaminohydrochinon*, $C_6H_2(O \cdot COCH_3)_2 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$, entsteht beim Kochen der Diacetylverb. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat; es krystallisiert aus Essigs. in glänzenden Nadeln vom F. 190°.

XI.

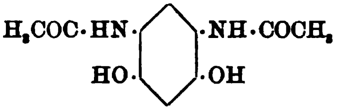


XII.

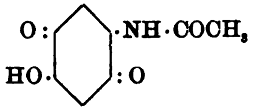


Dafs das Einwirkungsprod. des Hydroxylamins auf Dioxychinon (IX) nicht wie Nietzki und Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2377; C. **88**. 1381) annehmen, Dioxychinondioxim (XI.) ist, sondern die Konstitution X. besitzt (s. o.) beweisen Vff. nochmals durch Überführung desselben in *symm. Diaminoresorcin* (XII.). Letzteres ergab, in ammoniakal. Lsg. durch Luft oxydiert, das Aminooxychinonimid (VII.) von Typke und beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat eine *Tetracetylverbindung*, $C_6H_2(O \cdot COCH_3)_2 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2$ [Nadeln aus Essigs.; F. 180°], die auch aus durch Reduktion von Dinitroresorcin dargestelltem Diaminoresorcin erhalten wurde. Das von Nietzki u. Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1657; C. **89**. II. 407) erhaltene Acetylprod. vom F. 225° dürfte *Triacetyl-aminoresorcin*

XIII.



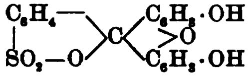
XIV.



gewesen sein. Dafs Nietzki und Schmidt durch teilweises Verseifen ihres Acetylderivates und darauf folgende Oxydation mit $FeCl_3$ kein Diacetaminochinon erhalten konnten, ist nun auch erklärlich; denn die Diacetylverb. der Formel XIII., die sie in ihrem Verseifungsprod. unter den Händen hatten, kann bei der Oxydation nur Acetaminooxychinon (XIV.) liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2096—2103. 27/9. [2/8.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

P. Sisley, *Über die Kondensationsprodukte des Saccharins mit den Phenolen.* Veranlafst durch die Mitteilung von P. Monnet und Koetschet (S. 521) teilt Vf. mit, dafs er bereits ähnliche Kondensationsprodd. dargestellt hat, welche des geringen technischen Interesses wegen nur in dem Werk von A. Seyewetz und P. Sisley: La Chimie des matières colorantes artificielles, Paris 1896, S. 454 summarisch beschrieben worden sind. Diese Thatsache ist Monnet u. Koetschet entgangen. Die Kondensation von Saccharin mit Resorcin erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<{}^{SO_2}_{CO}>NH + 2C_6H_4<{}^{OH}_{OH} =$$



$$+ NH_3 + H_2O.$$

Saccharin — Resorcin — Sulfureïn des Resorcins.

Die von Koetschet u. Monnet dargestellten Farbstoffe unterscheiden sich von den von dem Verfasser erhaltenen Produkten durch ihre Konstitution und durch die

Art der Kondensation. Während die Saccharemeïne von MONNET-KOETSCHET N enthalten, sind die vom Vf. dargestellten Kondensationsprodd. stickstofffrei u. mit den REMSEN'schen Sulfureïnen identisch.

Das *Sulfureïn des Resorcins* wird durch dreistündiges Erhitzen von 18 g Saccharin und 22 g Resorcin mit 60 g konz. H_2SO_4 auf 150—180°, Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus A. oder Eg. in Form gelbbrauner Krystalle, F. >300°, wl. in W. mit rötlicher Färbung und grünem Dichroismus, l. in A., Eg., unl. in Ä. und Chlf., erhalten. — *Tetrabromid des Sulfureïns des Resorcins*, rote Krystalle, wl. in W., l. in A., l. in Alkalien mit gelber Fluoreszenz, färbt Seide analog wie Eosin. Färbung ist sehr wenig lichtbeständig, beständiger gegen Alkali. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **17**. 821—23. 5/9.) HESSE.

Wassilij Solonina, *Über die Trennung der primären, sekundären und tertiären Amine nach O. Hinsberg's Verfahren.* Versucht man, primäre Amine mittels $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ zu isolieren, so entstehen neben dem Alkali-löslichen stets Verbb., die sich in Alkali nicht lösen, und zwar in um so gröfseren Quantitäten, je gröfser der Überschufs an $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ ist. — *Dibenzolsulfonbenzylamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2C_6H_5)_2$, entsteht bei direkter Einw. von $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ auf $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ in grofsem Überschusse oder besser beim Behandeln einer einen geringen Überschufs an Alkali enthaltenden Lsg. von Benzolsulfonbenzylamid mit $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$. — F. 136° aus h. A. Nadeln oder kleine, glänzende Prismen. Ll. in h. A., in Ä. u. Bzl., swl. in k. A., unl. in W. u. Alkali. Zerfällt beim Erhitzen mit HCl auf 160—180° in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und $C_6H_5 \cdot SO_3H$. — *Benzoylbenzolsulfonbenzylamid*, $(C_6H_5 \cdot SO_2)(C_6H_5 \cdot CO)$. $N \cdot CH_2C_6H_5 \cdot$ B. Eintragen von $C_6H_5 \cdot COCl$ in Lsg. von $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ in KOH. Nadeln, ll. in A., unl. in W. und Alkali. F. 70—71°. — *Benzolsulfonisobutylamid*, $(C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot C_4H_9)$, weifses Krystallpulver, ll. in Alkali, A., Ä., Bzl., swl. in W. — F. 53°. Trägt man dasselbe fein gepulvert in gut gekühlte und mit Harnstoff versetzte HNO_3 (spez. Gew. 1,50) ein, so entsteht das *Benzolsulfonisobutylnitramid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N \cdot (NO_2) \cdot C_6H_5$, lange, dicke, weifse Nadeln aus verd. A., F. 62°; in W. u. Alkali unl. — *Dibenzolsulfonisobutylamid*, $C_4H_9 \cdot N:(SO_2C_6H_5)_2$, weifse Nadeln, F. 76°, unl. in W. und Alkali, ll. in A. und Bzl. — Benzoylbenzolsulfonisobutylamid, $C_4H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot SO_2C_6H_5$, glänzende, weifse Krystalle, unl. in W. und Alkali, ll. in A. und Bzl. F. 113—114°.

Benzolsulfonisoamylamid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$, dickes, farbloses Öl, noch bei 20° nicht fest; ll. in A., Ä., Bzl. und Alkali. — *Benzolsulfonisoamylnitroamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N \cdot NO_2 \cdot C_5H_{11}$, lange, dicke Nadeln, F. 46,5°; ll. in A., unl. in W. und Alkali. *Dibenzolsulfonisoamylamid*, $(C_6H_5SO_2)_2N \cdot C_5H_{11}$, aus Bzl. in rhombischen Tafeln, F. 71,5°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und Alkali.

Aus der hiermit nachgewiesenen Thatsache der B. von alkaliunl. Verbb. aus primären Aminen und $C_6H_5SO_2Cl$ ergiebt sich der Schlufs, dafs man bei Anwendung der HINSBERG'schen Trennungsmethode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2963) einen Überschufs an $C_6H_5SO_2Cl$ vermeiden, das Reaktionsmedium thunlichst alkal. halten u. in allen Fällen die Möglichkeit des Vorhandenseins von Derivaten primärer Amine in dem alkali-unl. Anteile berücksichtigen sollte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 404—10. [3/4.]. Lab. des Techn. Inst. Moskau.) PINKUS.

Wassilij Solonina, *Über Azelaïnsäurenitril und Nonomethylendiamin.* Bei Einw. von 2 Tln. PCl_5 auf 1 Tl. fein gepulverten, trockenen Azelaïnsäureamids u. darauf folgendes Erwärmen u. Abjagen des PCl_3 bei 100° u. 20 mm Druck erhält man im Rückstande ein braunes Öl, das nach wiederholter Fraktionierung in dem Anteil Kp_{19-20}. 193—197° das *Azelaïnsäurenitril*, $CN \cdot (CH_2)_7CN$, in einer Ausbeute vnn 60—70% der Theorie enthält, ein farbloses Öl, noch bei — 20° nicht erstarrend, Kp_{19-20}. 195—196° ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. Bei andauerndem Kochen mit Alkalien oder starker

HCl geht es langsam, aber quantitativ in Azelaïnsäure über. Bei Reduktion nach LADENBURG, mit metallischem Na in alkoh. Lsg. resultiert das *Nonomethylendiamin* (1,9-Diaminononan), $C_9H_{18}(NH_2)_2$, weifse Krystalle, F. 37,5°; Kp. 258—259°, die begierig W. und CO_2 anziehen; geschmolzen raucht die Verb. an der Luft. Von dem Hexamethylen unterscheidet sie sich dadurch, dafs ihr Chlorhydrat mit $HgCl_2$ ein in W. swl. Doppelsalz bildet. Das Chlorhydrat, $C_9H_{18}(NH_2)_2\cdot 2HCl$, krystallisiert aus W., indem es ll. ist, in kleinen Prismen, aus A., — l. in h., swl. in k. —, in feinen Nädelchen. Es giebt mit $PtCl_4$ ein Chloroplatinat, $C_9H_{18}(NH_2)_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, das als mikrokrystallines, gelbes Pulver ausfällt. — Das Benzoylderivat, $C_9H_{18}(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, erhält man bei Einw. von $C_6H_5\cdot COCl$ auf die alkal. Lsg. des Diamins; kleine Prismen aus A.; aus Bzl. krystallines Pulver. F. 118,5° — *Dibenzolsulfonnonomethylendiamid*, $C_9H_{18}(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$, dargestellt nach HINSBERG. Prismen, F. 74°. Ll. in Alkali. Beim Eintragen in auf 0° abgekühlte, mit Harnstoff versetzte HNO_3 (D. 1,5) resultiert das *Dibenzolsulfonnonomethylennitrodiamid*, $C_{19}H_{18}[N(NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_5]$, weifse Nadeln aus A., F. 86—87°, die bei weiterem Erhitzen heftig explodieren. Unl. in W. und Alkali, swl. in k., ll. in w. A.

Aus der äth. Lsg. des Diamins fällt beim Versetzen derselben mit C_6H_5CNS der entsprechende *Thioharnstoff*, $C_9H_{18}(NHCSNHC_6H_5)_2$, als dickes, allmählich erstarrendes Öl. Aus A. krystallisiert derselbe in runden Krystallaggregaten, F. 104,5°. In W. und Ä. unl., in k. A. swl., in h. zll. — Der *Nonomethylendiharnstoff*, $C_9H_{18}(NH\cdot CONH_2)_2$, entsteht beim Erhitzen des Diaminchlorhydrates mit KCNO. Feine Nadeln aus W. — F. 190°. — In k. W. unl., in h. W. u. k. A. swl., in h. A. zl. — Ebenso wird der *Hexamethylendiharnstoff*, $C_6H_{12}(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$, aus dem Chlorhydrate des zugehörigen Diamins gebildet. Derbe, lange Nadeln aus W. F. 196°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 410—14. [3/4.] Labor. des Techn. Inst. Moskau.)

PINKUS.

Heinrich Goldschmidt und **Armin Fischer**, *Über die isomeren Carvylamine.* Vff. haben die durch Reduktion von Carvoxim entstehenden isomeren Carvylamine (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2084; C. **93**. II. 749) eingehender untersucht. Es gelang, die durch Reduktion von l- und r-Carvoxim zu erwartenden vier aktiven Basen und deren Racemate wenigstens in ihren Benzoylverbb. darzustellen. — Derivate des r-Carvoxims. Das nach der Angabe von WALLACH (LIEBIG's Ann. **275**. 118; C. **93**. I. 1020) dargestellte r-Carvoxim giebt, in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und Eg. reduziert, ein Gemisch von zwei Basen, Kp_{10-14}. 94—100°, welche durch die Überführung in die Nitrate getrennt wurden. Das Nitrat des β-Carvylamins ist schwerer l. in W., als das der α-Verb. Der Gehalt des Reduktionsprod. an α- und β-Verb. ist wechselnd. Manchmal konnte die β-Verb. überhaupt nicht nachgewiesen werden. *Benzoyl-α-r-Carvylamin*, $C_{10}H_{15}NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, dünne, weifse Nadeln, F. 169°, ll. in w. Methylalkohol, A., Bzl., zwl. in Ä., $[\alpha]_D$ = —91,9° (3,918%ige Lsg. in Chlf.). — *α-r-Carvylharnstoff*, $C_{10}H_{15}NH\cdot CO\cdot NH_2$, weifse Nädelchen, F. 187°, zll. in h. W., zwl. in k. W., wl. in k. Bzl. und Chlf. — *Benzoyl-β-r-Carvylamin*, $C_{10}H_{15}NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, breite, farblose Nadeln, F. 103°, leichter l. als die α-Verb., $[\alpha]_D$ = +176,6° (3,981%ige Lsg. in Chlf.).

Derivate des l-Carvoxims. Das l-Carvoxim, aus Limonennitrosochlorid bereitet, giebt bei der Reduktion ein ähnliches Basengemenge, Kp_{10-14}. 94—98°, wie das r-Carvoxim; Trennung der Basen erfolgte auch durch die Nitrate. — *Benzoyl-α-l-Carvylamin*, $C_{10}H_{15}NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, lange, dünne, weifse Nadeln, F. 169°, ll. in w. Methylalkohol, A. u. Bzl., wl. in den k. Lösungsmitteln, zwl. in Ä., $[\alpha]_D$ = +92,6° (3,215%ige Lsg. in Chlf.). — *Benzoyl-β-l-Carvylamin*, $C_{10}H_{15}NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, F. 103°, $[\alpha]_D$ = —175,4°.

Die racemischen Benzoylcarvylamine. Beim Lösen gleicher Mengen der

bei 169, bezw. 103° schm. Benzoylverbb. in einem Lösungsmittel und Krystallisieren der Lsg. entstehen die racemischen Verbb. — *Racemisches Benzoyl-α-carvylamin*, $(C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, feine, weiße Nadeln, F. 141° (aus Methylalkohol). — *Racemisches Benzoyl-β-carvylamin*, $(C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, kleine Prismen (aus Methylalkohol), F. 140°, leichter l. als die obige racemische Verb. Beim Verreiben der beiden Isomeren entsteht ein Gemenge, F. 132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2069 bis 2075. 27/9. [15/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

Ernst Täuber und **Franz Walder**, *Über Bismarckbraun.* Das *Bismarckbraun (Vesuvin, Phenylenbraun)* ist kein einheitliches Prod.; je nach Art der Herstellung enthält es hauptsächlich Triamidoazobenzol oder Phenylendisazo-m-phenylendiamin. — Läßt man $NaNO_2$ + HCl auf zweifach salzs. m-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)_2^{1,3}$, einwirken, so werden 29,1% des im Diamin enthaltenen N als Gas entwickelt, und zwar tritt diese Gasentw., welche der Menge des zugefügten Nitrits proportional zu sein scheint, schon dann auf, wenn noch viel unverändertes Diamin vorhanden ist; die zur vollständigen Umwandlung des zweifach salzs. m-Phenylendiamins in Farbstoff verbrauchte Menge Nitrit steht zu letzterem im Verhältnis von 5 : 6 Mol. — Verwendet man einfach salzs. m-Phenylendiamin, so tritt keine Gasentw. auf, aber eine vollständige Umwandlung des Diamins in Farbstoff gelingt überhaupt nicht; man hat zuletzt unverändertes Nitrit und Diamin in Lsg. — Eine vollkommene Ausnützung des Diamins ohne Gasentw. wird dagegen erreicht, wenn man auf 3 Mol. desselben 4 Mol. HCl und etwa 2 Mol. Nitrit in Rk. bringt; der erhaltene Farbstoff ist jedoch auch in diesem Fall nicht einheitlich, enthält aber viel Triamidoazobenzol. — In reinem Zustande wurde *Triamidoazobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$, wie folgt erhalten: *Monoacetyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)^1 \cdot (NH \cdot COCH_3)^3$, wurde diazotiert u. mit freiem m-Phenylendiamin kombiniert; das *Acetyltriamidoazobenzol*, $C_{14}H_{15}N_5O$, krystallisiert aus Bzl. oder Bzl. + Phenol in ziegelroten, glänzenden Blättchen vom F. 165° und ist wl. in k. W., k. Bzl., leichter in A., Phenol; mit verd. HCl ließ es sich leicht verseifen. Triamidoazobenzol kommt aus W. in Nadeln, aus Bzl. in großen, roten, $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol-haltigen Krystallen heraus; F. 143—145°; ll. in A., Ä., zl. in h. Bzl., h. W., unl. in PAe.; es wurde von A. FOCK krystallographisch untersucht. — *Phenylendisazo-m-phenylendiamin*, für welches bis jetzt noch folgende drei Formeln in Betracht kommen: $C_6H_4[\cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2]_2$, $(NH_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ und $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N.C_6H_2(NH_2)N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, ließ sich aus technischem Vesuvin durch anhaltendes Extrahieren mit Bzl. gewinnen u. fand sich auch in von den Vff. aus zweifach salzs. m-Phenylendiamin dargestelltem Farbstoff; es krystallisiert aus Bzl. in gelbbraunen, 1 Mol. Krystallbenzolhaltigen Blättchen vom F. 118°, aus Phenol oder Bzl. + Phenol in undeutlichen, rotbraunen, 1 Mol. Krystall-phenol haltigen Kryställchen vom F. 136°, ist in W. swl. und in PAe. unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2111—17. 27/9. [14/8.] Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Heinrich Goldschmidt und **Fritz Buss**, *Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe. (II. Mitteilung.)* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 670; C. **97**. I. 978.) Es wurde durch weitere Verss. bestätigt, daß die für die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen äquivalenten Mengen salzsauren Dimethylanilins und Diazobenzolsulfons. bei Ggw. überschüssiger Salzs. aufgestellte Gleichung den Thatsachen entspricht. Insbesondere zeigte sich wieder, daß, wenn das Verhältnis der Konzentrationen der überschüssigen Salzs. zu dem Salz und der Diazos. konstant erhalten wird, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration selbst unabhängig ist. Das gilt auch, wenn statt Dimethylanilin Diäthylanilin angewendet wird; nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei letzterem kleiner. Werden nichtäquivalente Mengen des Salzes und der Diazos. angewandt, so ist, wie sich theoretisch und experimentell er-

giebt, die Reaktionsgeschwindigkeit um so gröfser, je gröfser der Überschufs eines der beiden reagierenden Stoffe ist. Für die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten K mit der absoluten Temperatur T ergab sich die Geltung der Beziehung:

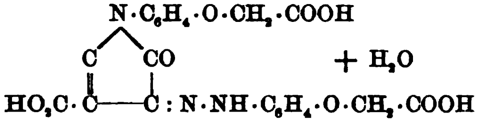
$$\log K = \frac{A}{T} + B.$$

A und B sind Konstanten.

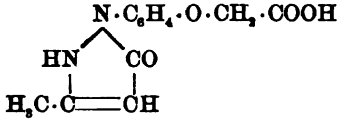
Wendet man statt salzsaurer Salze, Salze einer anderen starken Base an, so mufs die früher entwickelte Gleichung Geltung haben, und die Geschwindigkeitskonstante mufs den gleichen Wert behalten. Bei Anwendung von Trichloressigs. statt Salzs. wird der Wert der Konstanten etwas gröfser, weil die Dissociation der Trichloressigs. etwas geringer ist. Bei noch schwächeren SS., Essigs., Mono- und Dichloressigs., kommt als weitere Komplikation hinzu, dafs der Dissociationsgrad nicht konstant bleibt, sondern sich mit der Zus. der Lsg. namentlich mit der Ggw. gleichioniger Salze ändert. Hierzu kommt der Einflufs der Hydrolyse der Salze der schwachen SS., durch die die Konz. der S. vermehrt, die des Salzes vermindert wird. Es wurde, um die letztere Komplikation zu umgehen, immer ein sehr grofser Überschufs der schwachen S. angewendet. Bei der dann gestatteten Vernachlässigung des hydrolytisch gespaltenen Teils des Salzes ergab sich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Ggw. schwacher SS. eine Gleichung, die von der für starke Säuren giltigen abweicht. Es beeinträchtigt auch hier ein Säureüberschufs die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei gleicher Konzentration von Base und Diazos. ist die Konzentration an beiden nicht mehr ohne Einflufs auf die Umsetzungszeit; vielmehr ist letztere um so geringer, je gröfser die Konzentration ist. Auch dieses theoretische Ergebnis fand in den Verss. Bestätigung. Bei Verss. mit essigsaurem Salz und freier Essigs. ergab sich keine Konstanz des theoretischen Ausdrucks für die Reaktionsgeschwindigkeit. Es liegt dies daran, dafs auch bei Ggw. von viel überschüssiger Essigs. die Hydrolyse des Acetats für die Berechnung der Säuredissociation nicht vernachlässigt werden darf. — Die Konstanten der von den Vff. aufgestellten Gleichungen sind nicht die eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten, sondern bei starken SS. deren Prodd. mit der hydrolytischen Konstante und bei schwachen SS. deren Prod. mit der hydrolytischen Konstante dividiert durch die Affinitätskonstante der S. Man kann demnach aus den bei Ggw. von Salzs. u. von schwachen SS. erhaltenen Konstanten auch die Affinitätskonstanten der schwachen SS. berechnen. Thatsächlich ergab sich eine gute Übereinstimmung der Werte mit den von OSTWALD für Essigs. und Monochloressigs. bestimmten Werten der Affinitätskonstanten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2075—93. 27/9. Heidelberg. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Curtis C. Howard, *Über Derivate der p-Aminophenoxylessigsäure.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 545; C. **97**. I. 757.) *Benzyliden-p-phenoxylessigsäurehydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Beim Zufügen von Benzaldehyd zur alkoh. Lsg. des p-Phenoxylessigsäurehydrazins, grünlichgelbe Blättchen aus verd. A., F. 158°. — *Tartrazin-*

I.



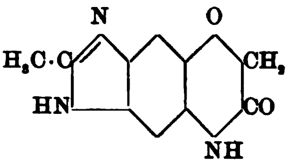
II.



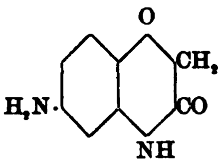
artiger Farbstoff aus p-Phenoxylessigsäurehydrazin (I.), $C_{20}H_{18}N_4O_{10}$. Aus dem Hydrazin und dioxyweinsaurem Na; orangerote Krystalle, F. 242°; swl. in W.; färbt Wolle in saurem Bade kräftig tartrazinähnlich. — *p-Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon*, $C_{12}H_{12}N_2O_4$ (II.). Beim Erwärmen des Hydrazins mit Acetessigester in alkoh. Lsg.;

weifse Nadeln aus sehr verd. A.; F. 211°; der Methylester wurde als in W. sll. Öl erhalten. — *o-m-Dinitro-p-acetaminophenoxylessigsäure*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$. Beim Nitrieren von p-Acetamidophenoxylessigs. mit rauchender Salpeters. unter Eiskühlung; gelbliche Kryställchen aus h. W., F. 205°; wl. in W.; giebt bei der Reduktion mit Sn + HCl das *Anhydrid des μ-Methyl-m-amido-p-phenoxylessigsäureimidazols* (III.) (glänzende Blättchen aus A., F. 243°; swl. in Ä., zwl. in W., ll. in A.; giebt mit SS. beständige Salze, von denen das Nitrat in W. swl. [1 : 750 bei 15°] ist). In NaOH l. sich die Verb., wohl unter Aufsprengung des Laktamringes; von salpetriger S. wird sie nicht angegriffen. — *o-Nitro-p-amido-phenoxylessigsäure*, $(NH_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, bildet sich, wenn man zur Lsg. der p-Amidophenoxylessigs. in viel konz. Schwefels. die berechnete Menge KNO_3 unter Eiskühlung einträgt. Bräunlichgelbe Prismen aus W., F. 196°; bei der Reduktion mit Sn + HCl wird *o-p-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid* (IV.) er-

III.



IV.



halten, welches aus W. in dünnen Prismen vom F. 225° krystallisiert, in SS. und Alkalien l. ist, diazotiert werden kann u. mit o-Diketonen nicht reagiert. — *p-Amido-phenoxylessigsäureäthylester*, $(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, nach E. FISCHER dargestellt. Lange Prismen aus PAe., F. 58°; sll. in W., Ä., A., Bzl. — *p-Acetamido-phenoxylessigsäure-p-phenetidid*, $(CH_3CO) \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Aus der S. und p-Phenetidin beim mehrstündigen Erhitzen auf 160°; mkr. Krystalle aus verd. Essigs., F. 198°; fast unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2103—7. 27/9. [9/8.] Technol. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

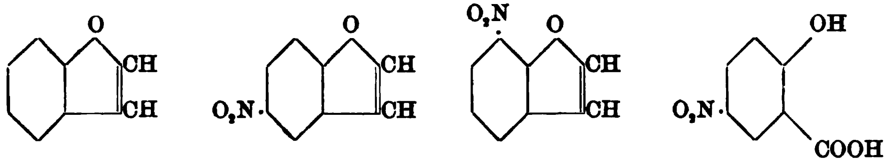
K. A. Hofmann und **E. C. Marburg**, *Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen*. Vff. teilen auszugsweise die Resultate einer Arbeit über Quecksilberstickstoffverbb. mit, über welche an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll. Es ergab sich, dafs der *schmelzbare Präzipitat* die Formel $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ und nicht $Hg_2NCl \cdot 3NH_4Cl$ (DAMMER, Handbuch der anorgan. Chemie **2**. 2) hat. Die bei Ggw. von H_2O unbeständige Monoammoniakverb. $HgCl_2 \cdot NH_3$ geht unter Abspaltung von HCl in den *unschmelzbaren Präzipitat*, $H_2N \cdot HgCl$ oder $Hg : NH_2Cl$, über. — Analoge Verbb. sind die *Quecksilberhydrazinverbindungen*, von denen die folgenden Repräsentanten dargestellt wurden: 1. $N_2H_4HgCl_2$, 2. $N_2H_2Hg_2Cl_2$, 3. $N_2H_4 \cdot Hg(NO_3)_2$, 4. $N_2H_4 \cdot Hg_2(NO_3)_2$. — *Verbindung* $N_2H_4HgCl_2$ entsteht bei Zusatz einer alkoh.-äth. Lsg. von $HgCl_2$ zu einer gleichen Lsg. von Hydrazinhydrat, weifser, kryst. Körper, im trockenen Zustande ziemlich beständig, ll. in Mineralss. — *Verbindung* $N_2H_2Hg_2Cl_2$ bildet sich aus vorstehendem Prod. beim Schütteln mit W. oder beim Fällen einer wss. Lsg. von Hydrazinsulfat und Sublimat mit Na-Acetat, weifse Flocken, welche schnell gelb werden. Die trockene Verb. explodiert beim Erhitzen, durch Stofsen, durch Reibung mit steifem Papier sehr heftig, wird von HCl und HNO_3 leicht, von Eg. schwer gel. Die B. der Verb. ist der des unschmelzbaren Präzipitats analog, wie sich aus folgenden Gleichungen ergiebt:

$$HgCl_2 + NH_3 = HgClNH_2 + HCl,$$
$$HgCl_2NH_2 \cdot NH_2HgCl_2 = HgClNH \cdot NH \cdot HgCl + 2HCl.$$

Verbindung $N_2H_4Hg(NO_3)_2$ schlägt sich aus einem wss. Gemisch von Hydrazinnitrat und Merkurinitrat als käsige, Chlorsilber ähnliche Verb. nieder, ist nicht explosiv, verzischt beim Erhitzen mit schwach leuchtender Flamme unter B. von Stickoxyd, l. in verd. HCl u. HNO_3. — *Verbindung* $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$, aus Hydrazinnitrat u. Merkuronitrat in wss. Lsg. erhalten, amorpher, weifser Körper, wird bei Einw. von H_2O schnell grau, verzischt beim Erhitzen ohne Explosion, rötet Lackmus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2019—22. 27/9. [12/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

R. Stoermer und **O. Richter**, *Über die Nitrierung des Cumarons.* Das im allgemeinen gegen konz. Mineralss. so empfindliche *Cumaron* (I.) (KRÄMER, SPILKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 81; C. **90**. I. 392) giebt auffallenderweise bei der Einw. von konz. Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen gut charakterisierte Verbb.: zwei isomere Mononitrokörper (II. u. III.) und *5-Nitrosalicylsäure* (IV.) (HÜBNER,

I. II. III. IV.



LIEBIG's Ann. **195**. 6; C. **79**. 198). Auch aus Monochlor- und Monobromcumaron lassen sich u. sogar in guter Ausbeute Nitrohalogencumarone gewinnen, welche von gewissen Reduktionsmitteln direkt in Cumaron übergeführt werden. Bei dem Vers., aus den Nitrocumaronen die analogen Amidoverbb. darzustellen, wurde ebenfalls lediglich Cumaron erhalten. — *p-Nitrocumaron* (II.), gelbe, glänzende, federartig angeordnete Nadeln aus A., F. 134°. — *o-Nitrocumaron* (III.), gelbe Nadeln, F. 85°; in A. viel leichter l., als II. — *Nitrobromcumaron*, $C_8H_4OBr\cdot NO_2$, glänzende, rötlichgelbe Nadeln aus verd. A., F. 132°. — *Nitrochlorcumaron*, $C_8H_4OCl\cdot NO_2$, gelbe Nadeln, F. 147°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2094—96. 27/9. [August.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

M. Gomberg, *Tetraphenylmethan.* Die auf anderen Wegen schon vielfach vergeblich versuchte Darst. des *Tetraphenylmethans*, $C(C_6H_5)_4$, gelang dem Vf. wie folgt: Triphenylbrommethan, $(C_6H_5)_3\cdot CBr$, wurde mit Phenylhydrazin in *Triphenylmethanhydrazobenzol*, $(C_6H_5)_3\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (grofse Krystalle aus Ä. oder Bzl.; F. ca. 135°) übergeführt. Die Hydrazoverb. liefs sich, mit Ä. übergossen, durch Amylnitrit und einige Tropfen Acetylchlorid leicht zum *Triphenylmethanazobenzol*, $(C_6H_5)_3\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5$, (gelbe Krystalle aus A. oder Ä.; F. 111°) oxydieren. Erhitzt man den Azokörper längere Zeit etwas über seinen F. oder besser mit Kupferbronze, auch Platinmohr, vermischt auf etwa 105°, bez. kocht man ihn mit Toluol oder Xylol, so spaltet sich N ab, u. man erhält — bisher allerdings immer nur in geringer Ausbeute — Tetraphenylmethan (lange, weifse Krystalle aus Bzl.; F. 267°; l. in h. Bzl.; unl. in A., Lg., Eg.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2043—47. 27/9. [11/8.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

St. v. Kostanecki u. **L. Laczkowski**, *Über Monooxybenzalindandione.* Vff. haben die folgenden, in die Reihe der Carbindogenide (v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1183; C. **97**. II. 119) gehörigen Derivate des Indandions ($\alpha\gamma$-Diketohydrindens) dargestellt: *2'-Oxybenzalindandion* (I.) entsteht beim kurzen Erwärmen molekularer Mengen von Salicylaldehyd und Indandion auf 100°. Rosettenförmig gruppierte, orangerote Prismen mit violettem Flächenschimmer aus Eg.; F. 196° unter Zers.; beim Eintragen in konz. Schwefels. färben sich die Krystalle dunkelrot, während die

Lsg. gelb ist; in Alkalien lösen sie sich mit fuchsinroter, bald darauf rötlichgelbe Farbe. — Das *Acetyl-2'-oxybenzalindandion* (II.) krystallisiert aus A. in rosettenförmig gruppierten, gelben Nadeln vom F. 124—125°. — Da die Oxybenzalindandione

I. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

II. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O(COCH_3)$.

im Gegensatz zu den Oxybenzalcumaranonen (v. Kostanecki, Kesselkaul, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1886; C. **96**. II. 485) gegen Alkalien sehr empfindlich sind, mufsten ihre Äthylderivate mit Hilfe der betreffenden Äthoxybenzaldehyde dargestellt werden. *2'-Äthoxybenzalindandion* (III.). Aus Äthylsalicylaldehyd und Indandion;

III. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot(OC_2H_5)$

IV. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_4H_3O$.

gelbe Nadeln aus A., die sich beim Aufbewahren in Rhomboëder (?) umwandeln; F. 135°; Lsg. in konz. Schwefels. rot. — *3'-Oxybenzalindandion* (I.). Aus m-Oxybenzaldehyd; gelbe Blättchen aus Phenol-A. oder Eg.; F. 222°; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Acetyl-3'-oxybenzalindandion* (II.). Gelbliche Nadeln aus Eg.-A.; F. 140°. — *3'-Äthoxybenzalindandion* (III.). Aus m-Äthoxybenzaldehyd; gelbliche Täfelchen aus A.; F. 131—132°; Lsg. in konz. Schwefels. gelb. — *4'-Oxybenzalindandion* (I.). Aus p-Oxybenzaldehyd; glänzende, orange Nadeln aus Eg. die sich beim Waschen mit A. in ein gelbliches Krystallpulver verwandeln; F. 239°; färbt

V. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

sich mit Alkalien orange, mit konz. Schwefels. gelblichrot. — *Acetyl-4'-oxybenzalindandion* (II.). Gelbliche Nädelchen aus Eg.-A.; F. 162°. — *4'-Äthoxybenzalindandion* (III.). Verfilzte gelbe Nädelchen aus A.; F. 139°; Lsg. in konz. Schwefels. gelblich rot. — *Furalindandion* (IV.). Aus Furfurol und Indandion bei 100—105°. Grünliche, glänzende Nadeln aus Pyridin-A.; F. 203°; Lsg. in konz. Schwefels. rot. — *Cinnamylidenindandion* (V.). Aus Zimmtaldehyd und Indandion beim kurzen Erhitzen auf 110°. Orange Nadeln aus A.; F. 150—151°; Lsg. in konz. Schwefels. rot.

VI. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}CH_2\\C_6H_4\end{smallmatrix}>CO$

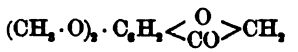
VII. $\left(C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C\end{smallmatrix}>C\right)_3$

— Beim 12—24stünd. Erhitzen auf 120—125° lieferte Indandion neben dem schon von W. Wislicenus und Kötzle (Liebig's Ann. **252**. 72; C. **89**. II. 189) beobachteten Anhydrodiindandion (VI), einen in Alkali unl., aus Phenol-A., Pyridin oder Bzl. in glänzenden, gelben Nadeln krystallisierenden Körper, der erst oberhalb 360° schmolz und sich in konz. Schwefels. orange löste. Diese Substanz erwies sich als identisch mit dem *Tribenzoylenbenzol* (VII.), welches bereits mehrfach beschrieben worden ist. Zum Schlufs weisen Vff. auf die Bedeutung hin, welche das Anhydrodiindandion für die Theorie der Farbstoffe besitzt, und erinnern an die von Liebermann und Voswinkel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1731; C. **97**. II. 496) vermutete Beziehung des Indandions zum Farbstoff der Cochenille. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2138—44. 27/9. [15/8.] Univ.-Lab. Bern.) Stelzner.

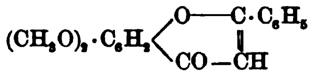
P. Friedländer und **L. C. Schnell**, *Über einige Ketone der Phloroglucinreihe Untersuchungen über Flavonderivate. VII.).* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**.

1077. 1466; C. **97**. I. 551. II. 118). Flavonderivate, die sich vom Phloroglucin ableiten, durften wegen ihres vermutlich nahen Zusammenhangs mit natürlichen gelben Farbstoffen, z. B. dem Chrysin, ein gröfseres Interesse beanspruchen. — Die Vff. haben deshalb *Trimethylphloroglucin*, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_3^{1,3,5}$ (WILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 603; C. **88**. 401) aus *Leucotin* (Cotorindenrückständen) dargestellt, indem sie dasselbe mit CH_3J und NaOH durch 4—5stünd. Kochen in methylalkoh. Lsg. vollständig methylierten u. das erhaltene Reaktionsprod. mit der dreifachen Menge gepulvertem NaOH aus eisernen Retorten destillierten. Das Trimethylphloroglucin bildete, mit Wasserdampf übergetrieben u. aus PAe umkrystallisiert, centimeterlange Säulen vom F. 52°; bei der Einw. von $CH_3\cdot COCl$ und $AlCl_3$ in PAe-Lsg. gab es ein Gemisch von Di- und Trimethylphloroacetophenon, von denen das erstere in Alkali l. ist. — *Trimethylphloroacetophenon*, $C_6H_2(OCH_3)_3\cdot COCH_3$. Fast farblose, lange, ge-

I.

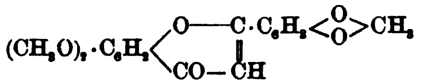


II.

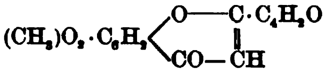


streifte Prismen oder Säulen aus Ä. und A.; F. 97—98°; unl. in W.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *Dimethylphloroacetophenon*, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2\cdot COCH_3$. Nädelchen aus A.; F. 85—88°; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ tief violett. — *Dimethylphloroacetophenonchlorid (Dimethoxy-oxy-phenacylchlorid)*, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Aus Trimethylphloroglucin, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in PAe.; neben anderen Verbb. (Trimethylphloroacetophenonchlorid (?) und in A. ll. Krystallen vom F. 115—120°). Nadeln aus A.; F. 142—144°; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt; liefert bei vorsichtiger Umsetzung mit k. verd. NaOH *Dimethoxyketocumaran* (I.) (Nadeln aus W.; F. 136—138°; wl. in W., Lg., sonst ll.; wird durch FEHLING'sche Lsg. intensiv rotviolett gefärbt). — Mit Aldehyden vereinigen sich sowohl das Dimethoxy-oxy-phenacylchlorid als auch das Dimethoxyketocumaran leicht zu Flavonderivaten. — *Dimethoxyflavon* (II.). Aus Benzaldehyd.

III.



IV.

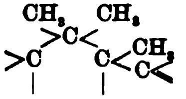


Seidenglänzende, schwach gefärbte Nadeln aus A.; F. 150—152°; unl. in W., Alkalien; zwl. in verd. A.; Lsg. in konz. Schwefels. gelbrot, beim Verdünnen mit W. farblos; ob in dieser Verb. ein *Dimethylchrysin* vorlag, liefs sich nicht mit Sicherheit entscheiden. — *Dimethoxymethylendioxyflavon* (III.) Aus Piperonal. Gelbe Kryställchen aus A.; F. 220—224°; l. in konz. Schwefels. mit karminroter Farbe. — Das *Dimethoxydioxyflavon* aus Protokatechualdehyd färbt wesentlich gelber, als das früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1083; C. **97**. II. 119) beschriebene, nicht methoxylierte Prod.; seine Lsg. in Soda ist braungelb, in NaOH rotviolett. — *Dimethoxyfurfuroketocumaran* (IV.) Aus Furfurol. Bräunlichgelbe, glänzende Nädelchen; F. 197 bis 199°; Lsg. in konz. Schwefels. rotorange, beim Verdünnen mit W. gelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2150—55. 27/9. [13/8.] Technolog. Gewerbemuseum. Wien.) STELZNER.

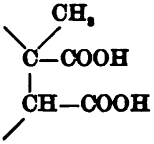
L. Bouveault, *Über die Konstitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate.* Zur Bestimmung der Konstitution des Camphers sind nur solche Rkk. zu berücksichtigen, durch welche keine Umlagerungen bewirkt werden. Nach Ansicht des Vf.'s sind im wesentlichen die mittels HNO_3 entstehenden Abbauprodd. des Camphers; die Camphers., die Camphorons., die Trimethylbernsteins. und die Dimethylmalons. zu berücksichtigen. Durch das V. der Trimethylbernsteins. unter

diesen Abbauprodd. ist die Ggw. der Gruppe I, durch die Arbb. von WALKER und NOYES die Ggw. der Gruppe II in der Camphers. bewiesen. Von den beiden aus diesen Gründen zu berücksichtigenden Formeln für die *Camphersäure* nimmt Vf. Formel III. als die richtige an und zeigt, wie aus dieser Formel sich die am allgemeinsten berücksichtigte Formel für die Camphorons. ergiebt.

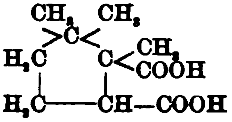
I.



II.



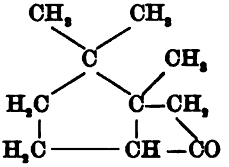
III.



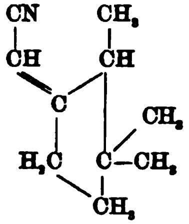
Vf. giebt ferner die Gleichungen für die Umwandlung der Camphers. in Hexahydro- und Tetrahydro-m-xylol, welche bei Einw. von HJ erfolgt, sowie für die B. des Phorons aus Calciumcamphorat.

Für den *Campher* nimmt Vf. die Formel IV an. Durch Lsg. einer Bindung u. B. eines Centrums entstehen Cymolderivate. Für α- und β-Campholennitril ergaben sich die Formeln V und VI, für Campholen die Formel VII. Aus denselben folgt auch, dafs die α-Campholens. aktiv, die β-Campholens. und Campholen inaktiv sind.

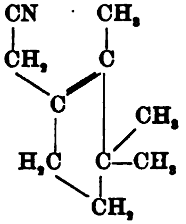
IV.



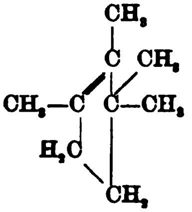
V.



VI.



VII.



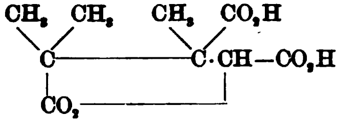
Bei Einw. von HJ giebt Campholen einen gesättigten KW-stoff, welcher sich in Hexahydropseudocumol umlagert. — Für die Konstitution der β-Campholensäure sprechen die Oxydationsprodd., welche diese S. liefert. Es entsteht eine Ketonsäure, welche bei Einw. von Hypobromid α-Dimethylglutars. liefert:

$$CH_3CO\cdot C(CH_3)_2-CH_2-CH_2\cdot COOH + 3BrOK = H_2O + KOH + CHBr_3 + COOK-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2COOK.$$

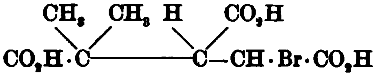
Der Übergang des Camphers zum Pinen erfolgt unter Umlagerungen; die beiden Verbb. haben nach Ansicht des Vf.'s **nicht** dieselbe Molekularstruktur. (Chem.-Ztg. 21 761—62. 22/9.) HESSE.

Adolf Baeyer u. **Victor Villiger**, *Über cis- und trans-Isomerie bei Laktonen.* Vff. haben die α-S. der beiden isomeren Laktonsäuren der Oxycamphorons. (vergl. Kachler und Spitzer, Monatshefte f. Chemie **9**. 708; C. **88**. 1465) titriert u. haben gefunden, dafs in der Kälte 2 Mol. KOH zur Neutralisation verbraucht werden und in der Wärme etwas mehr. Dieselben Erscheinungen treten auch bei anderen, mehrbasischen Laktonss. auf. Vff. nehmen an, dafs die Isomerie der beiden Laktonss. (vergl. Formel I.) auf cis-trans-Isomerie beruht. — Bei der Bromierung der Isocamphorons. und der Dimethyltricarballyls. wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet. Bei der Unters. der Laktonss. der letzteren S. ergab sich, dafs dieselben cis-trans-Isomerie zeigen. Das Bromatom tritt bei der Dimethyltricarballyls. wahrscheinlich an dieselbe Stelle, wie bei der Trimethyltricarballyls. (Camphorons., vgl. Formel II.). Die entsprechende Laktons. hat dann Formel III. Die *cis-Laktonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure*, welche bei der Zers. der gebromten Dimethyltricarballylsäure durch sd. W. entsteht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2794; C. **97**. I. 96), kryst. aus W. in flächenreichen Krystallen, F. 207°. — Ag-Salz, swl. Nadeln. — Ca- und Ba-Salz, rhombische oder sechsseitige Blättchen. — Das tertiäre Ba-Salz, welches beim Kochen mit Barythydrat entsteht, ist ein swl. Pulver, aus welchem die ursprüngliche S. wiedergewonnen wird.

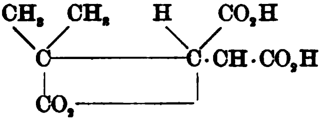
I.



II.



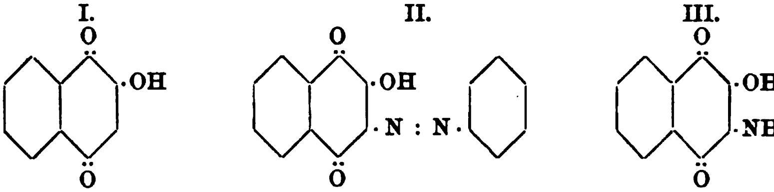
III.



trans-Laktonsäure der Oxydimethyltricarballylsäure, entsteht bei der Oxydation von Dioxyisocamphorons. mit Chroms. Die Dioxyisocamphorons. bildet sich beim Behandeln von zweifach gebromter Isocamphorons. mit sd. Barytw. Die trans-Laktons. krystallisiert in kleinen Prismen, F. 211—212°, ist schwerer l. in W. als die cis-S. — Die mit NH_3 neutralisierte S. giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ keinen Nd., aber beim Kochen mit Barytw. ein swl. Krystallpulver, das Tribariumsalz. Trotz dieser grofsen Verschiedenheit der Salze der beiden SS. sind diese doch nur geometrisch Isomere, weil sie beim Erhitzen mit HJ beide Dimethyltricarballylss. geben und durch Erhitzen ineinander übergeführt werden. Bei 15-stündigem Erhitzen von 1 g der cis-S. auf 150° wird dieselbe zu $^9/_{10}$ in die trans-S. umgewandelt, ebenso die trans-Form in die cis-Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1958—62. 27/9. [6/8.] München. Lab. der Akademie der Wiss.) Hesse.

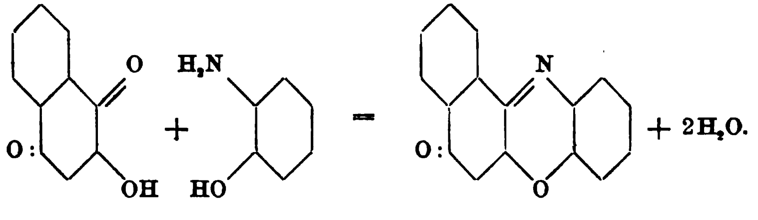
F. Kehrmann u. **M. Goldenberg**, *Über Azochinone.* Farbstoffe, welche neben der Chinongruppe als zweites Chromophor die Azogruppe enthalten, gewinnt man durch Kombination von Oxynaphtochinon (I.) mit Diazokörpern nach folgendem Verf.: Man l. 1 Mol. Oxynaphtochinonnatrium in sd. W., kühlt ab, macht mit Essigs. eben sauer und giebt sofort die mit viel Na-Acetat versetzte Diazolsg. hinzu; nach 1—2 Stdn. filtriert man den Nd. ab, wäscht ihn mit W. und krystallisiert ihn aus Eg. um. Der Azorest greift in die o-Stellung zum OH des Naphtochinons ein, denn bei der Reduktion des Benzolazo-β-oxynaphtochinons (II.) wurde neben Anilin 3-Amino-2-oxy-β-naphtochinon (III.) erhalten. — *Benzolazo-β-oxynaphtochinon* (II.).

Aus β-Oxynaphtochinon und Diazobenzolchlorid (vgl. Chem.-Ztg. **14**. 93. 146; C. **90**. I. 550), ziegelrote Nädelchen aus Eg., F. 225—226° unter Zers.; unl. in W.; swl. in A., Ä.; l. in verd. Alkali mit rotbrauner, in englischer Schwefels. mit gelblich blutroter Farbe. — NH_4-Salz, $C_{16}H_9N_2O_3 \cdot NH_4$. Dunkel violettbraune, glänzende Nädelchen; zers. bei 215—217°. — Ag-Salz, $C_{16}H_9N_2O_3 \cdot Ag$. Schwarzer, pulveriger Nd. — Oxim, $C_{10}H_5O_2(:N \cdot OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Schwefelgelbes, krystallinisches Pulver; unl. in W.; wl. in Eg.; Lsg. in Alkalien gelblichrot, in englischer Schwefels. dunkel blutrot. — *o-Toluolazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^2$. Granatrote, blau metallisch glänzende Nädelchen aus Eg., F. 205°. — NH_4-Salz. Dunkelrote, glänzende Nadeln; zers. bei 198°. — Oxim, $C_{10}H_5O_2(:N \cdot OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Orangegelbes, krystallinisches Pulver; zers. bei 210—212°. — *p-Toluolazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4$. Hellrote Nädelchen aus Eg., F. 205° unter Zers.; schwerer l. als das o-Derivat. — Oxim, $C_{17}H_{13}N_3O_3$. Braungelbes, krystallinisches Pulver, F. 176 bis 178° unter Zers. — *o-Nitrobenzolazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^2$.



Orangegelbe Nädelchen aus Eg., F. 255—257° unter Zers.; die rote Lsg. in verd. NaOH wird beim Erhitzen violettrot. — *p-Nitrobenzolazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Orangegelbe Blättchen aus Eg.; zers. bei 260—261°; Lsg. in englischer Schwefels. gelbrot; die gelbrote Lsg. in verd. NaOH wird beim Erhitzen intensiv blauviolett, dann auf Zusatz einer S. gelb. — *p-Sulfobenzolazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot (SO_3H)^4$. Aus Oxynaphtochinon und Diazosulfanils.; das primäre Na-Salz krystallisiert aus W. in gelblichroten Blättchen, das sekundäre ist dunkelrot. — *p-Sulfonaphtalinazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. Das primäre Na-Salz entsteht aus Oxynaphtochinon und Naphtions. und bildet dunkelbraune, in h. W. wl. Nädelchen, die sich in verd. NaOH mit dunkelroter, in englischer H_2SO_4 mit violetter Farbe lösen. — *β-Naphtalinazooxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$. Aus diazotiertem β-Naphtylamin; granatrote Nädelchen aus Eg.; zers. bei 247—248°; Lsg. in englischer Schwefels. dunkelrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2125—30. 27/9. [7/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

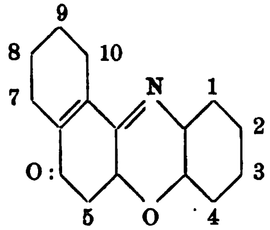
F. Kehrmann und **Ernst Gauhe**, *Über einige Nitro- und Aminoderivate des Phenonaphtoxazons*. Phenonaphtoxazone bilden sich nach der von KEHRMANN und MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2375; C. **93**. II. 1005) aufgefundenen Rk. aus Oxynaphtochinon und o-Aminophenol im Sinne folgender Gleichung:



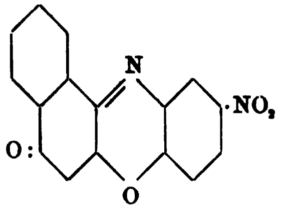
Um den Einfluſs von Aminogruppen an verschiedenen Stellen des Moleküls auf die Farbe und die tinktoriellen Eigenschaften der Phenonaphtoxazone kennen zu

lernen, haben Vff. mit Hilfe von Nitro-o-aminophenolen einige Nitrophenonaphtoxazone dargestellt (von diesen fluoresziert nur das in p-Stellung zum Azinstickstoff substituierte) u. dieselben zu Aminokörpern reduziert, von welchen wiederum nur dasjenige Aminophenonaphtoxazon fluoreszierte, welches die NH_2-Gruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff enthält. Bei der Verwendung der substituierten Aminophenole traten häufig die Analogen des Anilino-α-naphtochinons als Hauptprodd. auf. — Zur Ortsbezeichnung der Substituenten bedienen sich die Vff. des in I. wiedergegebenen

I.



II.



Schemas. — *2-Nitrophenonaphtoxazon* (II.). Aus dem nach POST u. STUCKENBERG (LIEBIG's Ann. **205**. 72; C. **80**. 817) dargestellten 5-Nitro-1-amino-2-phenol (welches intensiv süfs schmeckt) u. Oxynaphtochinon beim 12-stündigen Erhitzen mit 80%ig. Essigs. auf dem Wasserbade; das Hauptprod. der Rk. ist das Anilid (IV.). Gelbbraune Nädelchen oder Blättchen aus Eg.; F. 246—247°; unl. in W.; wl. in A., Ä., zl. in Eg., Bzl.; unverändert l. in englischer Schwefels. mit braunroter Farbe; giebt in A. mit $SnCl_2$ + HCl reduziert einen Leuco-Aminokörper, der in alkal. Lsg. durch Luft zum *2-Aminophenonaphtoxazon* (III.) oxydiert wurde. (Schwarzviolette, schwach metallisch glänzende Nädelchen vom F. 255—256° aus Bzl. + A.; unl. in W. und

III.

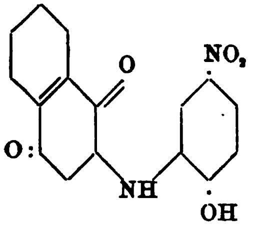
$$C_{10}H_5O{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_3\cdot(NH_2)^2$$

X.

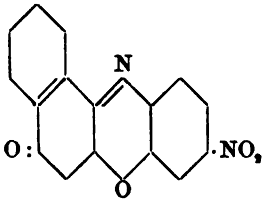
$$C_{10}H_5O{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_3(NO_2)$$

Laugen; wl., mit violetter Farbe, in A., Bzl.; l. unter Salzbildung mit gelber Farbe in h. verdd. Mineralss.; l. in engl. Schwefels. mit violettstichig braunroter Farbe, die auf Zusatz von W. in Orangerot und dann in Gelb übergeht). — *Anilid aus Oxynaphtochinon und 5-Nitro-1-amino-2-phenol* (IV.). Glänzende, rote Nadeln aus Eg.; zers. bei ca. 240°; die dunkelbraune Lsg. in verd. NaOH wird beim Kochen infolge Spaltung des Anilids, hellrot; unl. in W., fast unl. in Bzl.; zl. in Eg., A.; ll. in wss. Laugen und Alkalicarbonaten. — Na-Salz. Fast schwarze, in W. ll. Nädelchen.

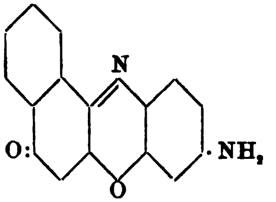
IV.



V.



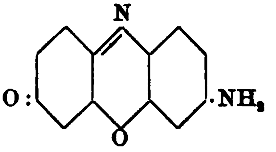
VI.



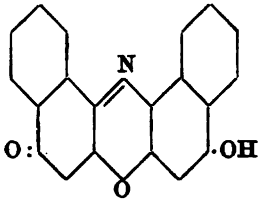
— *3-Nitrophenonaphtoxazon* (V.). Aus nach FRIEDLÄNDER u. ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 196; C. **94**. I. 467) aus p-Nitrodiazobenzolimid dargestelltem 4-Nitro-1-amino-2-phenol und Oxynaphtochinon. Gelbbraune, messingglänzende Nädelchen aus Eg.; F. 253—254°; unl. in W. u. Alkalien; wl. in A.; ll. mit gelber Farbe und

grünlich gelber Fluorescenz in Eg. und Bzl.; unverändert l. mit dunkelrotbrauner Farbe in engl. Schwefels. — *3-Aminophenonaphtoxazon* (VI.). Grüne, stark metallisch glänzende Nädelchen aus Bzl.-A.; zers. gegen 280°, ohne zu schm.; unl. in W., Alkalien; ll. mit blauvioletter Farbe und starker, purpurroter Fluorescenz in h. verdd. Mineralss.; wl. in A., Bzl.; leichter in einem Gemisch von A. + Bzl. mit violettstichig eosinroter Farbe und sehr starker, leuchtend zinnoberroter Fluorescenz; l. in engl. Schwefels. mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit W. in violettblau übergeht. Die Verb., die das Resorufamin der Benzolnaphtalinreihe darstellt, steht ihren Eigenschaften und ihrer Konstitution nach in der Mitte zwischen dem von NIETZKI und MAECKLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 726; C. **90**. I. 801) beschriebenen einfachsten Resorufamin (VII.) und dem Dinaphtoresorufin (VIII.) von F. KEHRMANN und MASCIONI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 357; C. **95**. I. 785). —

VII.

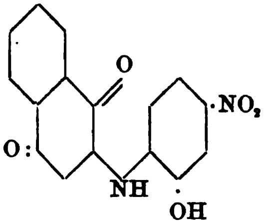


VIII.

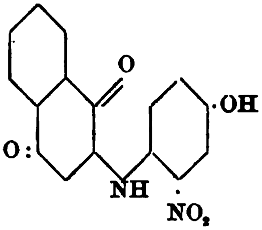


Anilid aus Oxynaphtochinon und 4-Nitro-1-amino-2-phenol (IX.). Violette Blättchen aus Eg.; zers. sich gegen 270°; unlösl. in W.; wl. in A., Eg.; leichter, jedoch unter teilweiser Zers., l. in sd. Nitrobenzol; l. unter Salzbildung in ätzenden und kohlens. Alkalien; die rotviolette Farbe dieser Lsgg. wandelt sich beim Erhitzen in Blutrot um; Lsg. in englischer Schwefels. rotviolett. — Na-Salz. Dunkelviolette, fast schwarze Nädelchen. — Das beim Nitrieren von Phenonaphtoxazon (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 354; C. **95**. I. 784) erhaltene *x-Nitrophenonaphtoxazon* (X.) krystallisiert aus Eg. in braungelben Nädelchen vom F. 234—235°, ist unl. in W., wl. in A., ll. in Eg. und mit violettroter Farbe l. in englischer Schwefels. — Das zugehörige

IX.



XI.

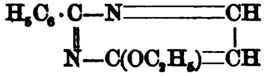


x-Aminophenonaphtoxazon, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, bildet dunkelrote, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus Bzl. und A., F. 211—212°; unl. in W., verdd. Laugen; wl. in A., Bzl.; zl. mit violettroter Farbe in A. + Bzl.; in SS. mit gelblichgrüner Nuance; Lsg. in engl. Schwefels. blutrot, auf Zusatz von W. grün, dann gelblich grün. — Das von FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 196; C. **94**. I. 467) aus *o-Nitrodiazobenzolimid* dargestellte *Nitro-o-aminophenol* liefert mit Oxynaphtochinon überhaupt kein Oxazon, sondern lediglich das *Anilid* XI. (hellrote Blättchen aus Eg., die bereits durch k. Na_2CO_3-Lsg. in ihre Komponenten gespalten werden); es kommt ihm deshalb die von seinen Entdekern für am wenigsten wahrscheinlich gehaltene Konstitution $C_6H_3\cdot(NH_2)^1\cdot(OH)^2\cdot(NO_2)^6$ zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2130—38. 27/9. [12/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

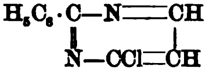
S. Ruhemann u. A. S. Hemmy, *Weitere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester.* Während GUTHZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1757; C. **97**. II. 483) fand, dafs sich der Dicarboxylglutaconsäureester, $(H_5C_2\cdot OOC)_2\cdot CH\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$, mit Anilin in erster Phase zu β-Anilinodicarboxylglutarsäureester, $(H_5C_2OOC)_2\cdot CH\cdot CH\cdot (NH\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot (COOC_2H_5)_2$ vereinigt, sehen Verff. die primären Einwirkungsprodd. von Basen auf den Ester als Salze an, weil diese Substanzen eine dem Natriumdicarboxylglutaconsäureester gleiche gelbe Farbe besitzen und durch HCl wieder in die Komponenten zerlegt werden. — *Benzylaminoäthylendicarbonsäureester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$. Prismatische Blättchen aus A.; F. 73—74°; ll. in A., Ä.; die Lösung in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Diäthylamin vereinigt sich mit Dicarboxylglutaconsäureester zunächst zu einem *Salz* $C_{15}H_{22}O_8\cdot NH(C_2H_5)_2$ (Gelbe Nadeln aus A.; zers. bei 130°; die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt); erhitzt man dasselbe jedoch mit Diäthylamin auf 100°, so tritt Spaltung in Malonester und *Diäthylaminoäthylendicarbonsäureester*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$, (gelbes, ätherisch riechendes Öl; $D^{28}{}_{28}$. 1,0435; Kp_{15}. 188°; ll. in A., Ä.; die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt) ein, welche durch fraktionierte Dest. im Vakuum getrennt werden. — Mischt man Piperidin mit Dicarboxyglutaconsäureester, so bilden sich zunächst ebenfalls gelbe Krystalle eines Salzes, die beim Erhitzen mit Piperidin auf dem Wasserbade Spaltung in Malonester und *Piperidyläthylendicarbonsäureester*, $H_{10}C_5N\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$ (zähflüssiges gelbes Öl; Kp_{16}. 223—224°) erleiden. — Während je 1 Mol. Äthylendiamin, m-(u. p-) Phenylendiamin 2 Mol. des Dicarboxyglutaconsäureesters zu spalten vermögen (RUHEMANN, SEDGWICK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 822; C. **95**. I. 1111), zerlegen o-Phenylen- u. o-Toluylendiamin nur 1 Mol. desselben. — *p-Phenylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester*, $C_6H_4\cdot [NH\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2]_2{}^{1.4}$. Seidenglänzende, gelbgrüne Nadeln aus A.; F. 164—165°. — *o-Phenylendiaminoäthylendicarbonsäureester*, $(NH_2)^1\cdot C_6H_4[NH\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2]^2$. Gelbliche Prismen aus A.; F. 92—93°; sll. in Weingeist, weniger in Ä. — *o-Toluylendiaminoäthylendicarbonsäureester*, $(CH_3)^1(NH_2)^4\cdot C_6H_3\cdot [NH\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2]^3$. Gelbliche Prismen aus A., sintern bei 140°, schm. bei 145—146°.

In Fortsetzung ihrer Studien über die Einw. von Amidinen auf den Dicarboxyglutaconsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 821. 1488; C. **97**. I. 1047. II. 309) machen Vff. darauf aufmerksam, dafs ihre aus Benzamidin und Dicarboxyglutaconsäureester erhaltene *Phenylpyrimidoncarbonsäure* mit der von PINNER (Imidoäther, 257) aus Benzamidin und Oxalessigester dargestellten isomer ist, und zwar wäre,

I.

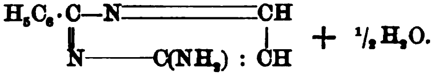


II.



unter Zugrundelegung der PINNER'schen Nomenklatur, erstere als μ-Phenyl-3-oxy-2-carbonsäure, letztere als μ-Phenyl-3-oxy-1-carbonsäure zu bezeichnen. — *Phenyläthoxylpyrimidin* (I.). Aus dem Ag-Salz des Phenyloxypyrimidins und C_2H_5J bei 100°. Farblose, blau fluoreszierende Fl.; $D^{19}{}_{19}$. 1,1204; Kp_{24}. 180°. — Chlorhydrat. In W. ll. Prismen. — Pt-Salz, $[C_{10}H_7N_2(OC_2H_5)]_2\cdot H_2PtCl_6$. Fleischfarbene Krystalle;

III.



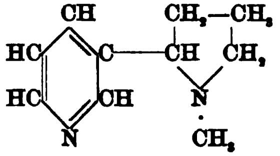
zers. bei 200°. — *Phenylchlorpyrimidin* (II.) bildet sich beim Erwärmen von Phenyloxypyrimidin mit PCl_5. Blättchen aus A.; F. 74°; schwach basisch. — Pt-Salz, $(C_{10}H_7N_2Cl)_2\cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. — *Phenylaminopyrimidin* (III.), aus (II.)

durch 10stündiges Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150° gewonnen. Derbe Prismen aus Weingeist, die bei 120° erweichen (Verlust des Krystallwassers) u. bei 138—139° schm.; l. in A., Bzl., $CHCl_3$. — Chlorhydrat. In W. ll. — Pt-Salz, $(C_{10}H_9N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln; zers. bei 225°. — *Acetylverbindung*, $C_{10}H_8N_3 \cdot (COCH_3)$. Prismatische Blättchen aus W.; F. 174—175°; ll. in A., verd. HCl. — Pt-Salz. Hellgelbe Nadeln; zers. bei 258°. — *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_8N_3(COC_6H_5)$. Blättchen aus Weingeist; F. 141°; l. i. A. Ä.; unl. in verd. HCl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2022—31. 27/9. [13/8.] Gonville und Cajus College. Cambridge.) STELZNER.

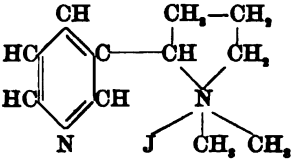
Fritz Reitzenstein, *Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins.* Vf. macht im Hinblick auf die das gleiche Thema behandelnde Arbeit von PINKUSSOHN (S. 311) darauf aufmerksam, daſs er in zwei von letzterem Autor übersehenen Abhandlungen (LIEBIG's Ann. **282**. 267; C. **95**. I. 87 und Z. anorg. Ch. **11**. 254; C. **96**. I. 755), betitelt: „Über einige Metallsalze mit organischen Basen" auch eine Reihe von Metallverbb. des Pyridins beschrieben hat, die er tabellarisch aufführt. (Z. anorg. Ch. **15**. 192—93. 17/8. [4/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Amé Pictet u. **P. Genequand**, *Über die Jodmethylate des Nikotins.* Durch die Darst. zweier verschiedener Additionsprodd. des Nikotins mit einem Mol. CH_3J, welche beide quaternäre Ammoniumbasen sind, ist es den Vff. gelungen, darzuthun, daſs beide N-Atome im Nikotin tertiär gebunden sind, und so einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1053. 2861; C. **94**. I. 1037. II. 989) gegebenen Nikotinformel I. zu erbringen. — *Nikotindijodmethylat*, $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ (vgl. STAHLSCHMIDT, LIEBIG's Ann. **90**. 222; C. **54**. 681), bildet sich beim Zusatz von überschüssigem CH_3J zu in viel Methylalkohol gel. Nikotin.

I.

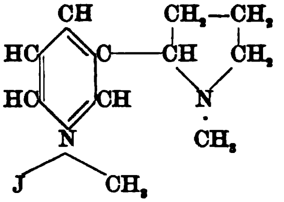


II.

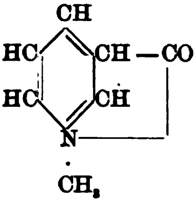


Hellgelbe Prismen aus Methylalkohol; F. 216°; sll. in W., doch nicht hygroskopisch; ll. in $CHCl_3$, weniger in A.; unl. in Ä. — *Nikotinmonojodmethylat* (II.), $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3J$, lieſs sich beim Vermischen molekularer Mengen von Nikotin und CH_3J in methylalkoh. Lsg. nur als in W., A., $CHCl_3$ sll., in Ä. unl. Öl gewinnen; mit Ag_2O erzeugt es ein sehr zers. Methylhydroxyd, welches sich in HCl unter Bild. eines sehr zerflieſslichen *Chlormethylatchlorhydrates* auflöste, dessen Pt-Salz, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$, (Orangerote Blättchen aus W.; F. 266° unter Zers.) analysiert wurde. —

III.



IV.



Nikotindijodhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ$. Fast farblose, nicht zerflieſsliche Nadeln aus A.; F. 195°; liefert beim Kochen mit der berechneten Menge Base in alkoh. Lsg. das *Nikotinmonojodhydrat*, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HJ$, eine hellgelbe, sirupförmige M. aus A. u. Ä. —

Kocht man dieses Monojodhydrat 2 Stdn. in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem CH_3J, so erhält man das *Nikotinisomonojodmethylat-jodhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot CH_3J$, (Blättchen aus A.; F. 209°; sll. in W.; wl. in k. A.; unl. in Ä., Lg., $CHCl_3$); dampft man dasselbe, in wenig W. gel., mit Na_2CO_3 zur Trockne, extrahiert mit $CHCl_3$, verdampft das Lösungsmittel und krystallisiert den erhaltenen Rückstand aus Ä.-A. um, so gewinnt man das *Nikotinisomonojodmethylat* (III.) in breiten Blättchen vom F. 164°, die in A., W., $CHCl_3$ ll., in Ä. unl. sind. Die Verb. addiert CH_3J zu dem obigen Dijodmethylat, liefert mit Ag_2O eine stark alkal., sehr zers. Lsg. des *Isomethylhydroxydes* und mit AgCl das *Nikotinisomonochlormethylat*, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl$ als strahlig krystalisierte, sehr hygroskopische und ll. M., deren Pt-Salz, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$, ein krystallinisches, rotgelbes Pulver vom Zersetzungspunkt 235 bis 240° ist. — Oxydiert man die wss. Lsg. des Isomethylhydroxydes mit $KMnO_4$, so erhält man, was für die oben angenommenen Formeln II. u. III. der Jodmethylate beweisend ist, *Trigonellin* (IV.) — Ferner folgt hieraus, daſs bei der direkten Bild. der basischen Salze und der Monohalogenalkylate des Nikotins die Addition am Pyrrolidinstickstoff stattfindet, welcher mithin der stärker basische ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2117—25. 27/9. [13/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

H. Jessen-Hansen, *Studien über die in Roggen, Gerste und Weizen in verschiedenen Entwickelungsstadien auftretenden Kohlehydrate.* Vf. konnte aus den getrockneten Körnern von Roggen (secale cereale) mittels successiver Extraktion 90%ig. und 70%ig. Weingeist bei Zimmertemperatur wenigstens fünf verschiedene, in Weingeist l. Kohlehydrate ausziehen. Die Gesamtmenge dieser Substanzen macht in den früheren Entwickelungsstadien etwa 50% der Trockensubstanz aus, nimmt aber, je näher die Reife rückt, und die Stärke zunimmt, entsprechend ab. In dem mit 90%ig. Weingeist gewonnenen Extrakt wurden nachgewiesen: 1. ein Gemisch von Glucose und Fructose. — 2. Rohrzucker. — 3. Eine wahrscheinlich mit der von E. SCHULZE und FRANKLAND aus grünen Roggenhalmen gewonnenen Secalose übereinstimmende Substanz. — In dem mit 70%ig. Weingeist gewonnenen Extrakt wurden nachgewiesen nach der Fällung mit gesättigter Barytlauge im Filtrat: 4. Ein Gemenge von wenigstens zwei Kohlehydraten, wovon das eine rechts dreht und das andere links dreht; beide geben bei der Hydrolyse mit SS. stark linksdrehende Prodd. — 5. Im Nd. durch wiederholtes fraktioniertes Fällen mit Baryt u. Zerlegen mit CO_2 eine Substanz, die Vf. Apeponin nennt, $(C_{12}H_{22}O_{10})_n$. Nach einer Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT n = 2. Amorphes, weiſses Pulver, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Spezifisches Drehungsvermögen ca. — 41,3°. Bei 128—130° bläht es sich unter Wahrung seiner weiſsen Farbe und der Pulverform stark auf und giebt Zersetzungsprodd. von sich. Bei 230° wird es flüssig unter Braunfärbung. Apeponin ist total unvergärbar und reduziert alkal. Kupferlsgg. nicht; wird von Bleiessig nicht gefällt; mit Resorcin u. Salzs. wird starke Fructoserk. erzeugt, und bei der Hydrolyse mit Schwefels. bildet sich ausschlieſslich Fructose. — In dem Nd. der Barytfällung waren auſserdem noch 1—2 andere Kohlehydrate enthalten; auſser diesen in Weingeist l. Kohlehydraten finden sich noch solche, die sich aus dem mit Weingeist behandelten Rest mittels k. u. lauwarmem W. extrahieren lassen (in der Hauptsache Amylane). — Der Gehalt an Stärke nahm prozentisch wie absolut stark zu. — Der prozentische Gehalt an Pentosanen erschien ziemlich konstant, die absolute Menge nahm stets zu.

In der Gerste (Hordeum distichum nudum) wurde nach demselben Vf. in dem früheren Stadium der Entw. ein bedeutender Prozentsatz weingeistlöslicher

Kohlehydrate gefunden. Die mit Sicherheit nachgewiesenen Kohlehydrate sind dieselben wie beim Roggen.

Im Weizen (Triticum vulgare squarehead) wurde ein höherer Stärkegehalt festgestellt. Der prozentische Gehalt der Trockensubstanz an weingeistlöslichen Kohlehydraten ist bei der Reife für Weizen etwas kleiner als für Roggen und nähert sich mehr dem Verhältnis für Geste. Da die Kohlehydrate dieser Gruppe, jedenfalls die Secalose und das Apeponin, stark hygroskopisch sind, ist das leichtere Trockenwerden des aus Weizen gebackenen Brotes gegenüber dem aus Roggen hergestellten zu erklären. Mit voller Sicherheit sind nur die reduzierenden Zuckerarten und das Apeponin identifiziert.

Hafer (Avena sativa). Die Bestimmungen beschränkten sich auf Pentosane und Stärke im Korn mit anhaftender Innenspreu. Der Stärkegehalt ist wegen der Spreu viel geringer, der Pentosangehalt viel höher gefunden als in den anderen Getreidearten. Apeponin konnte im Hafer nicht nachgewiesen werden.

Auffällig ist, daſs alle die in den untersuchten Getreidearten vorgefundenen weingeistlöslichen Kohlehydrate nach der Hydrolyse mit S. starke Linksdrehung zeigen. Es fragt sich, ob die linksdrehenden Prodd. von der lebenden Pflanze zur Stärkebildung benutzt werden, oder ob sie zur Erhaltung der Lebensprozesse verbraucht werden. Vf. hält letzteres für weniger wahrscheinlich, da die jungen Keimpflanzen ja gerade die rechtsdrehenden Abbauprodd. der Stärke für den genannten Zweck verbrauchen. (Carlsberg-Laboratoriets Meddelelxer, **4.** 145—193; avec un résumé français, S. 69—88; Kjöbenhavn; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26.** 630—36. September. [Referent John Sebelien.].) Haefcke.

U. Suzuki, *Über eine wichtige Funktion der Blätter.* Vf. prüfte durch Verss. folgende Fragen: 1. Werden Proteïde in den Blättern zers., und wandern die so gebildeten Amidoprodd. in die anderen Pflanzenteile? — 2. Ist eine stufenweise Oxydation dieser Amidoss. zu Asparagin zu beobachten? — 3. Sind Amidoverbb., wie Leucin und Asparagin, unter bestimmten Bedingungen eine bessere Stickstoffquelle für die Produktion von Proteïn in Früchten und Wurzeln als Nitrate? — Die Verss. wurden ausgeführt mit Wistaria brachybotrys, Phaseolus mungo, Phaseolus vulgaris, Pueralia Thumbergiana, Solanum tuberosum, Batatas edulis, Polygonum fagopyrum, Helianthus annuus.

Vf. glaubt sich zu dem Schlusse berechtigt, daſs in den Blättern während der Nacht Reserveproteïde zers. werden in Amidoverbb., und daſs die letzteren von den Blättern zu den anderen Teilen der Pflanze transportiert werden. Die Wanderung der Amidoverbb. scheint schnell vor sich zu gehen. Die so festgestellte wichtige Funktion der Blätter besteht darin, daſs sie die B. von Proteïden in allen Teilen der Pflanzen durch Assimilation von Nitraten erleichtern, daſs sie dadurch Amidoverbb. liefern, welche aller Wahrscheinlichkeit nach bessere Quellen sind für die B. der Proteïde als die Nitrate in den zuckerärmeren und mit einer weniger energischen Respiration ausgestatteten Organen. Ein groſser Vorteil ist so für die Stämme, Wurzeln und Früchte geschaffen, in welchen die Bedingungen für die Assimilation der Nitrate weniger günstig sind als in den Blättern. (Imper. Univ. College of Agriculture. Bullet. **3.** 241—52. Tokio. Juni.) Haefcke.

S. Takabayashi, *Über die giftige Wirkung der Ammoniumsalze auf Pflanzen.* Vf. stellte eine Reihe von Verss. an mit Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und W. zu einer Reihe von Pflanzen. Die Unterss. führten zu dem Resultat, daſs die Ammoniumsalze einen schädlichen Einfluſs auf die phanerogamen Pflanzen haben, wenn nicht hinreichend Zucker in der Pflanze enthalten ist. Der Zucker mag vielleicht das schädliche

Ammoniak in das indifferente Asparagin verwandeln, und mag vielleicht aus dem Grunde in wohlgenährten Pflanzen eine schädigende Wirkung nicht bemerkbar geworden sein. (Imper. Univ. College of Agriculture. Bullet. **3**. 265—74.) HAEFCKE.

U. Suzuki, *Über das Verhalten des aktiven Eiweifses als Reservestoff während des Winters und Frühjahrs.* Vf. untersuchte eine ganze Reihe von Pflanzen in Bezug auf ihren Gehalt an aktivem Eiweifs in der Rinde und in den Blattknospen und Blütenknospen, um festzustellen, ob es während der Entw. der letzteren verbraucht wird. Die Unters. von 48 Pflanzenspezies ergab das allgemeine Resultat, dafs 25 derselben aktives Eiweifs enthielten, und dafs häufig in der Rinde mehr davon enthalten war, als in den Knospen. Es verhält sich deshalb in dieser Beziehung wie die übrigen Reservestoffe. (Imper. Univ. College of Agriculture. Bullet. **3**. 253—58. Tokio. Juni.) HAEFCKE.

K. Negami, *Über die physiologische Wirkung von neutralem schwefligsauren Natron auf Phanerogamen.* Vf. verwendete zunächst für seine Verss. eine $1^0/_0$ige Lsg. von Natriumsulfit, welche mit dem gleichen Volum einer gesättigten Gipslsg. vermischt und jeden zweiten Tag erneuert wurde. Sodann wurde, da augenscheinlich die Sulfatbildung zu schnell vor sich ging, eine doppelt so konzentrierte Lsg. verwendet. Als Vergleichsfll. wurden eine Lsg. von Na_2SO_4 und W. herangezogen. Die Verss. wurden ausgeführt mit ganzen Pflanzen von Zwiebeln und Gerste; mit Zweigen von Prunus Persica und Prunus triflora; mit Blättern von Heliotropium Peruvianum und Vitis inconstans; endlich mit Samen von Soyabohne, Rettig und Gerste. Von den letzteren erlitt nur die Soyabohne Schädigungen (Verzögerung der Keimung). Desgleichen traten die Schädigungen an den entwickelten Pflanzen hervor. (Imp. Univ. College of Agriculture. Bull. **3**. 259—64. Tokio. Juni.) HAEFCKE.

A. A. Panormoff, *Über Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine.* (Kurzes Referat: S. 595.) Beide durch fraktioniertes Ausfällen mit Am_2SO_4 von einander getrennten Albumine zeigten $[\alpha]_D = -31,9^0$. Das eine, leicht rosa gefärbte, ist in $27^0/_0$ig. Am_2SO_4-Lsg. unl., das andere ll. Läfst man letztere Lsg. langsam an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Albumin *krystallinisch* aus. Es zeigt alle den Albuminen eigenen Rkk. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit H_2SO_4 (nicht mit H_3PO_4) fällt es als wahrscheinlich salzartige Verb. aus. — Das *Chlorhydrat* ($C = 49,85^0/_0$; $H = 7,06^0/_0$; $N = 12,52^0/_0$; $Cl = 2,25^0/_0$; $S = 1,39^0/_0$; $O = 26,94^0/_0$; $[\alpha]_D = -40,3^0$) erhält man durch Ausfällen der mit HCl neutralis. Albuminlsg. mit Ä.-A. als weifsen Nd., der in h. W. unl. ist. Erhitzt man jedoch das Chlorhydrat 15 Min. mit $0,2^0/_0$ HCl auf 100^0, so erhält man eine rote Lsg., aus der Ä.-A. ein in w. W. lösliches, weifses Pulver fällt von der Zus. $C = 50,68^0/_0$; $H = 7,2^0/_0$; $N = 12,78^0/_0$; $Cl = 2,28^0/_0$; $S = 1,11^0/_0$; $O = 25,95^0/_0$ und $[\alpha]_D = -45,8^0$. — Das *Bromhydrat* hat $[\alpha]_D = -39,8^0$ und enthält $C = 48,61^0/_0$; $H = 6,65^0/_0$; $N = 12,21^0/_0$; $Br = 4,97^0/_0$. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 398—404.) PINKUS.

Saillet, *Urobilin in normalen Harnen.* Frischer Harn enthält kein Urobilin, sondern ein Chromogen *Urobilinogen*, das durch Einw. des Sonnenlichtes in Urobilin übergeht. Dieses Urobilinogen wird dem frisch entleerten Harne nach Ansäuern mit Essigs. durch Essigester entzogen. In der Lsg. des Chromogens in Essigester wird durch Sonnenlicht, namentlich durch die violetten Strahlen, Urobilin gebildet, das durch Schütteln mit W. ausgezogen und aus der wss. Lsg. durch Chlf. gewonnen wird. Zur quantitativen Bestimmung des Urobilins wird das Urobilinogen durch Essigester ausgezogen und durch Sonnenlicht oder Salpeters. oxydiert, und das gebildete Urobilin spektroskopisch bestimmt, indem die Lsg. so weit verdünnt wird, bis die Absorptionsstreifen verschwinden. Bedeutet E die Schichtdicke, V die Menge der verd. Lsg., so ist:

$$x = \frac{V}{22\ \text{ccm}} \times \frac{15\ \text{mm}}{E}.$$

Der Gehalt des vierundzwanzigstündigen menschlichen Harnes an Urobilin schwankt zwischen 0,03 und 0,13 g. (Revue de méd **1897**. No. 2; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 673—74. 25/9. Ref. A. LOEWY.) SIEGFRIED.

A. Ponsot, *Über die Kryoskopie der Milch.* Zur Vervollständigung seiner früheren Darlegung (S. 596) bespricht Vf. noch die Arbeit von HAMBURGER (Neder. Tijdschr. Pharm. **8**. 209; Mon. scient. Juni. 1897; C. **96**. II. 454), dessen Resultate mit denen von WINTER übereinstimmen, während Vf. einen anderen Wert (S. 520) im Mittel erhielt. Diese Differenz kommt zum Teil auch von der falschen Arbeitsweise her, da HAMBURGER die Korrektion der Überschmelzung nicht berücksichtigt. — Vf. hält die bisher gewonnenen Resultate nicht für hinreichend, um die Kryoskopie zur Ermittelung der Milchverdünnung anzuwenden. Man mufs nicht den mittleren E. der Milch, sondern den höchsten E. der Milch gesunder Tiere eines Landes, welche unter verschiedenen Bedingungen leben, feststellen. Dann kann man sagen, dafs jede Milch, deren E. höher als diese Grenze ist, in ihrer Zus. verändert worden ist. Mittels der Kryoskopie kann man aber nicht feststellen, ob diese Veränderung nur in einer Verdünnung besteht. — Ferner mufs durch die Untersucher eine und dieselbe Methode benutzt werden, damit übereinstimmende, genaue Resultate erhalten werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **17** 840—41. 5/9.) HESSE.

K. Brandenburg, *Über die Ernährung mit Caseïnpräparaten.* Caseïnnatrium (Nutrose) neutralisiert ebenso wie eine Eiweifslsg. die freie Salzs. des Magensaftes. Auch bei gleichzeitigem Genusse von Amylaceen war im Mageninhalte freie Salzs. nicht nachweisbar. Hingegen konnte bei Hyperacidität durch Nutrose das Auftreten freier Salzs. nicht unterdrückt werden. — Bei einem Stoffwechselversuch ergab sich, dafs Caseïnnatrium ungefähr ebenso wie Eiweifs ausgenutzt wird, und dafs es dieses wenigstens für einige Zeit ersetzen kann. Durch Verabreichung von Nutrose als Nährklysma liefs sich die Stickstoffausscheidung durch den Harn nicht erhöhen, sodafs Nutrose zur Ernährung vom Mastdarm aus nicht geeignet ist. (D. Arch. f. klin. Med. **58**. 71; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 674—76. 25/9. Ref. A. LOEWY.) SIEGFR.

Sigmund Fränkel, *Über die Spaltungsprodukte des Eiweifses bei der Verdauung.* (I. Mittlg.) *Über eine neue Methode der Darstellung der Deuteroalbumose.* W. KÜHNE (Z. Biolog. **19**. 26) u. R. NEUMEISTER (Z. Biolog. **23**. 383; C. **87**. 1378. — **26**. 345; C. **90**. I. 814) haben die *Deuteroalbumose* näher unters. u. beschrieben. Vf. giebt folgende neue Methode zu ihrer Darst. an: Peptonlsgg. verschiedener Herkunft wurden mit verd. Kupfersulfat versetzt, es fiel hierbei ein zähklebriger Nd. der Protalbumose aus, das Filtrat davon wurde vorsichtig mit einer h. Lsg. von Ferrocyanbarium versetzt, bis alles Kupfersulfat ausgefällt war. Die Lsg. wurde dann eingeengt, in starken A. gegossen, mit absolutem A. getrocknet und mit Ä. gewaschen. Das so erhaltene Deuteroalbumosepräparat ist aschearm und frei von Protalbumose. (Monatshefte f. Chemie **18**. 433—36. 30/8. [8/7.]. Chem. Lab. Univ. Wien.) ROTH.

Gotthelf Marcuse, *Über das Verhalten der Phosphorausscheidung bei Stoffwechselversuchen mit Caseïn.* Während BOKAY (Ztschr. physiol. Ch. **1**. 157) gezeigt hatte, dafs Nukleïne nicht resorbiert werden, sondern unverändert in die Fäces übergehen, bewies GUMLICH (Ztschr. physiol. Ch. **18**. 533; C. **94**. I. 289), dafs Nukleïne durch die Pankreasverdauung gelöst und resorbiert werden und die Phosphorsäureausscheidung durch den Harn vermehren. Ebenso wird das bei der Pepsinverdauung aus dem Caseïn entstehende Pseudonukleïn nach SANDMEYER (Ztschr. physiol. Ch. **87**; C. **95**. II. 835) vom Darme resorbiert. Die Verss. von GUMLICH und SAND-

MEYER beweisen jedoch nur, daſs von dem Phosphor des Nukleïns u. Paranukleïns ein Teil resorbiert wird, ohne zu entscheiden, ob in organischer Form oder als Phosphors. — Aus den Verss. des Vf. am Hunde geht hervor, daſs vom eingeführten Caseïnphosphor wenigstens 82,85 % resorbiert werden. Von dem resorbierten Phosphor wird unter Umständen ein Teil angesetzt. Der Phosphor verfütterten Fleisches wurde in etwas geringerem Maſse, als der Caseïnphosphor resorbiert. (PFLÜGER's Arch. **67.** 373—94. 5/6. Breslau. Chem. Labor. d. physiol. Instituts.) SIEGFRIED.

Bernhard Schöndorff, *Über den Einfluſs der Schilddrüse auf den Stoffwechsel.* Die Verss., welche bisher angestellt worden sind, um die Frage, ob durch Schilddrüsenfütterung die Stickstoffausscheidung vermehrt wird, zu beantworten, sind nach Vf. nicht beweiskräftig, da sie nur von kurzer Dauer gewesen sind. Deshalb wurden lange dauernde Verss. am Hunde ausgeführt. In den ersten 8 Tagen der Schilddrüsenverfütterung stieg die Stickstoffausscheidung um ein geringes an, um darauf wieder bis zur Norm zu sinken. Vf. glaubt nicht, daſs hier ein erhöhter Eiweiſszerfall stattfindet, sondern daſs die vermehrte Stickstoffausscheidung durch eine vermehrte Ausscheidung stickstoffhaltiger Extraktivstoffe der Muskeln bedingt ist. Von Anfang an wird durch die Schilddrüsenverfütterung der Stoffwechsel gesteigert, und zwar zunächst, indem das Körperfett angegriffen wird. Erst wenn dieses bis auf ein gewisses Minimum verbraucht ist, wird Eiweiſs zerstört. Nach Aufhören der Schilddrüsenfütterung findet keine Nachwirkung statt, sondern der Stoffwechsel sinkt wieder, und das Körpergewicht nimmt zu. — Nach beendigter Schilddrüsenfütterung wurde der Hund hungern gelassen; die N-Ausscheidung verlief wie bei einem normalen Hungertiere, d. h. sie sank auf ein Minimum u. hielt sich hierauf bis zum 26. Hungertage, worauf sie wieder anstieg. Aus der ausgeschiedenen Stickstoffmenge berechnete sich ein Fleischgewicht, das bei weitem nicht dem Verluste an Körpergewicht entsprach. Es hatte somit ein starker Verbrauch an Fett stattgefunden. Also war in dem Momente, als bei fortgesetzter Schilddrüsenverfütterung das Eiweiſs angegriffen wurde, noch eine beträchtliche Menge Körperfett vorhanden.

Beim Hungertiere war die Abnahme des Körpergewichtes geringer als der Verbrauch von Körperfett, so daſs anzunehmen war, daſs der Hund an Stelle des verbrauchten Fettes in seinen Organen W. zurückbehalten hatte. Thatsächlich enthielten die Organe des später getöteten Tieres meist fast 80 % Wasser. — Als Nahrungsbedürfnis des Hundes ergab sich für 1 g Stickstoff des Tieres 0,0805 g N der Nahrung d. i. für 1 kg stickstoffhaltiger Körpersubstanz 2,657 g N der Nahrung. (Pharm. J. Transact. **67.** 395—442. 5/6. Bonn. Physiol. Labor.) SIEGFRIED.

Fritz Voit, *Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Zuckerarten im menschlichen Organismus nach subkutaner Injektion.* Die Verss. bezweckten, festzustellen, welche Zuckerarten von den Zellen angegriffen, und welche von ihnen nicht zerlegt werden. Die Dextrose, Fruktose, Galaktose werden nach der Injektion bis auf Spuren zerlegt, dagegen wird die der alkoh. Gärung widerstandsfähige Sorbinose schon nach Einführung geringer Mengen (bis zu 36 %) wieder im Harn ausgeschieden. — Von Pentosen wurde die Arabinose, Xylose und Rhamnose geprüft; ähnlich wie bei den Verss. mit Eingabe der Pentosen per os hat sich auch hier eine teilweise Verwertbarkeit derselben im menschlichen Organismus gezeigt, doch wurden entschieden gröſsere Mengen der injizierten Pentosen mit dem Harn ausgeschieden, als bei der innerlichen Darreichung. — Die Verss. mit Disacchariden zeigten, daſs Rohrzucker und Milchzucker nach subkutaner Einverleibung fast quantitativ wieder mit dem Harn ausgeschieden wurden, im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei innerlicher Darreichung; dagegen enthielt der Harn keine Spur Zucker, sobald Maltose injiziert worden war. Entweder ist die Leber im stande, Maltose zu Glykogen umzuwandeln, oder die Zellen im allgemeinen vermögen diesen Zucker zu

zerlegen. Von der **Trehalose** können noch 15—17% der injizierten Menge ausgeschieden werden. Die gröfsere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher die hydrolytische Spaltung eines Disaccharids durch SS. oder Invertin der Hefe vor sich geht, läfst keinen Rückschlufs auf ein ähnliches Verhalten im Organismus zu. — Das **Trisaccharid**, die **Raffinose**, wird als solche zum grofsen Teil wieder zur Ausscheidung gebracht. — Von **Polysacchariden** wurde das **Glykogen** weder als solches, noch zu Zucker invertiert, im Harn nachgewiesen, **Diastaseachroodextrin** wurde bis zu 34% der injizierten Menge, das **Säureachroodextrin** bis 24% (Traubenzucker war in beiden Fällen nicht im Harn vorhanden), das **Erythrodextrin** als Dextrin (ohne Traubenzuckerbildung) bis zu 14% der angewendeten Quantität, das **Amylotextrin** (l. Stärke, ohne invertiert zu werden) bis zu 28% ausgeschieden; letzteres war aber zu Achroodextrin umgewandelt worden. Der verschwundene Teil der injizierten Dextrinmengen ist wahrscheinlich bis zum Traubenzucker gespalten u. als solcher im Organismus verbrannt worden. Der gleiche Modus wird dann auch wohl für die Zerlegung der übrigen zusammengesetzten Zuckerarten im Organismus gelten, wonach der Satz E. FISCHER's, dafs der durch die Hefezelle bewirkten alkoh. Gärung der Polysaccharide immer die Spaltung in die einfachen Zucker vorhergeht, in gleicher Weise für die Verbrennung der zusammengesetzten Zuckerarten im lebenden menschlichen Organismus gelten würde. Auch der höhere tierische Organismus kann danach Polysaccharide nicht direkt verbrennen. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **58**. 523—64. München. Med.-klin. Inst.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Bertrand, *Untersuchungen über die Lakkase, ein neues, lösliches Ferment mit oxydierenden Eigenschaften.* Aufser einer historischen Einleitung, in welcher der Vf. darlegt, dafs die Geschichte der Oxydasen bis zum Anfang dieses Jahrhunderts reicht, obwohl die Kenntnis derselben erst neueren Ursprungs ist, enthält vorliegende Arbeit nur Wiederholungen der früheren Arbb. des Vf.'s (vgl C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 1215; C. **94**. II. 99; C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 266; C. **95**. I. 606; C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 166; C. **95**. II. 496; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 1095; C. **96**. I. 252; C. r. d. l'Acad. des scienses **122**. 1132; C. **96**. II. 93; Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 115—40. Sept.) HESSE.

M. W. Beijerinck, *Weitere Beobachtungen über die Oktosporushefe.* Die Gattung Schizosaccharomyces umfafst gegenwärtig drei verschiedene Arten, nämlich Sacch. oktosporus, Sacch. pombe (besser tetrasporus) und Sacch. asporus (Arakhefe). Seine Ansicht, dafs die beiden letzteren Saccharomycesarten identisch sind, hat Vf. jetzt fallen gelassen. Gewisse Fragen bezüglich der Variabilität wilder Organismen, welche in Kultur genommen werden, veranlafsten den Vf., seine früheren Studien über Oktosporushefe wieder aufzunehmen, weil darin ein aufserordentlich geeignetes Material für Verss. bezüglich der Zellvariabilität vorzuliegen schien. Die nunmehr beobachteten Erscheinungen, besonders die Entstehung einer asporogenen Rasse, legen dem Vf. die Hypothese nahe, dafs sowohl Schizosaccharomyces pombe, wie Sacch. asporus daraus als tief veränderte Kulturformen entstanden sein können, denn schon während der relativ kurzen Zeit, seitdem Vf. die Oktosporushefe in Kultur hatte, wurden tiefgreifende Rassenveränderungen bemerkbar, welche so weit gingen, dafs daraufhin Artdifferenzen konstruiert werden könnten. Um diesen Nachweis zu erbringen, verglich Vf. den alten Stamm mit einem frisch isolierten, wozu er sich, behufs wiederholter Reinkultur seiner Hefe aus den natürlichen Rohmaterialien, der sogen. „Trockenmethode“ bediente. Diese beruht auf dem verschiedenen Verhalten

von vegetativen Zellen und Ascosporen während des Eintrocknens bei erhöhter Temperatur (bis 115°).

Vf. verfolgte das Vorkommen des Schizosaccharomyces oktosporus in der Natur, wobei er feststellte, dafs diese Hefe auch auf Feigen (Smyrna) sich findet, wogegen Datteln und Rosinen immer ein negatives Resultat lieferten. In den mit Früchten von mehr nördlichen Gegenden angestellten Gärverss. fehlten die Schizosaccharomyceszellen immer völlig; dieses hängt offenbar damit zusammen, dafs diese Gattung erst merklich oberhalb 20° C. wächst u. unterhalb 15° C. sich nicht vermehrt. Daher fehlt die Hefe auch im Schleimflusse der Bäume.

Zu erwähnen ist noch, dafs Vf. in einer Anmerkung seiner Abhandlung anführt, er könne den zur Begründung der BUCHNER'schen Ansicht (S. 46) von letzterem ausgeführten Vers., wonach bei 100° getrocknete Hefe noch im stande sei, Rohrzucker zu vergären, nicht als Beweis dafür gelten lassen, dafs die Alkoholgärung nicht notwendig die Ggw. lebenden Protoplasmas erfordere; denn, wie aus seinen eigenen Verss. hervorgehe, kann auch das für die Ascosporen in Anwendung kommende Protoplasma der Hefezelle auf 100° C. erhitzt werden, ohne zu sterben. Aber selbst aus der Thatsache, dafs eine Hefezelle nicht mehr zum Wachstum zu bringen ist, darf nicht ohne weiteres geschlossen werden, dafs alle Konstituenten darin tot sind. Vf. kann dafür allerlei Analogien aus dem Pflanzen- und Tierreich anführen, welche zeigen, dafs bestimmte Teile nicht wachstumsfähiger Zellen dennoch lebendig bleiben.

Vf. zeigt weiter, dafs bei der Oktosporushefe Verschiedenheiten zwischen den verschiedenen Zellen in Bezug auf die Leichtigkeit der Ascosporenbildung bemerkbar sind, und dafs schon sofort bei der Kultur und deshalb auch wohl im Naturzustande eine Spaltung dieser Hefe in zwei Rassen stattfindet, welche als „vegetative“ und „generative“ Rasse, oder besser als „asporogene“ und „sporogene“ Rasse bezeichnet werden können. Die Manipulationen der Reinkultur begünstigen die fortwährende Anhäufung der vegetativen Rasse. Koloniekulturen, welche auf Würzeagarplatten oder in Reagensröhren auf Würzeagar angelegt wurden, erschienen bei vollständiger Reife, d. h. nach der Erschöpfung des Nährbodens, entweder weifs u. bestanden nur aus Ascen und Ascosporen, oder hellbräunlich, nur vegetative Zellen und ascenartige enthaltend, jedoch ascosporenfrei, oder endlich leicht braun, gemischt mit den genannten drei Elementen. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. 449 bis 455. 10/9.) PROSKAUER.

H. Will, *Über einen ungeformten Eiweifskörper, welcher der untergärigen Bierhefe beigemengt ist, und dessen Beziehung zu dem sogenannten gelatinösen Netzwerk, welches beim Eintrocknen der Bierhefe entsteht, nebst einigen Beobachtungen über Netzbildung in der Kahmhaut.* Aufser den direkt sichtbaren Beimengungen der Bierhefe, deren Quantität in den verschiedenen Schichten der abgesetzten Hefe eine verschiedene ist, wie Glutinkörperchen, Häutchen und Flocken, Träbern-, Hopfenbestandteilen, Calciumoxalat, und aufser Bakterien, giebt es noch andere Eiweifsausscheidungen, die erst nach einer besonderen Präparation der Hefe nachweisbar sind. Eine solche Ausscheidung von Eiweifs läfst sich durch Schütteln von Hefe mit Ä. feststellen. Hierbei entsteht eine gallertartige M., die je nach der Menge des angewendeten Ä. entweder gleichartige Beschaffenheit besitzt, oder es sind in dieselbe, ohne weiteres sichtbar, gröfsere und kleinere Äthertropfen eingebettet. Je nach dem gegenseitigen Verhältnis von Ä. und Hefe kann nach dem Schütteln wieder eine gewisse Menge Ä. ausgeschieden werden, wobei die Gallertmasse insofern eine gleichmäfsigere Beschaffenheit annimmt, als in erster Linie die ohne weiteres sichtbaren gröfseren Äthertropfen aus derselben entweichen. In der Regel wird jedoch die gröfste Menge Ä., die das 5—8fache des Vol. der Hefe betragen kann, Monate lang zurückgehalten werden. Die Ätheraufnahme seitens der Hefe ist leichter, sobald

nur eine kleine Menge Ä. nach u. nach zugesetzt wird. Nach mehrtägigem Stehen hat sich die mit Ä. behandelte Hefe in eine dünnflüssigere, untere Schicht und in eine obere, gallertartige abgeschieden; letztere glasige Schicht ist graubraun, wogegen die untere hellgelbbraun gefärbt ist. Jene enthält mehr Hefezellen, als erstere. Die Trennung wird sehr übersichtlich, wenn man den Ä. mit einem Farbstoff (Alkannin) färbt. Es treten also bei der Behandlung von Hefe mit Ä. die gleichen äußeren Erscheinungen auf, wie beim Schütteln von Würze und Bier mit Ä.

Die mikr. Unters. der gallertartigen Schicht läßt erkennen, daß die Hefe den Ä. in einer eigentümlichen Form aufgenommen hat. Die meisten Äthertropfen sind von einem Häutchen umgeben, das gefaltet ist und sich bei plötzlicher Entleerung des eingeschlossenen Ä. zu einer stark gefalteten M. zusammenballt. Die Bläschen, die um den Äthertropfen ausgeschieden werden, zeigen alle Eiweißrkk., sie speichern Anilinfarben auf, färben sich mit Jod gelb, mit HNO_3 u. späterem Zusatz von NH_3 zitronengelb, geben die MILLON'sche u. RASPAIL'sche Rk. Bei Einw. von W. u. wss. Reagenzien auf die gallertartige Grundsubstanz quillt dieselbe auf und zerfließt zuletzt, so daß die mannigfach geformten, von einer festen Hülle umgebenen Äthertropfen, die Hefezellen und die anderen Einschlüsse frei u. leicht beweglich werden. Die Grundsubstanz speichert weder Jod, noch Anilinfarben auf und zeigt auch gegen Eiweißreagenzien andere Eigenschaften, wie die Häutchen.

Die gallertartige Substanz, in welcher die Ätherbläschen eingebettet liegen, enthält wahrscheinlich als wesentlichen Bestandteil Gummi; wenigstens deuten die Phloroglucin-HCl-Rk. und die Orcinrk. darauf hin.

Durch das energische Schütteln der Hefe mit Ä. wird also nicht bloß eine mechanische Verteilung des letzteren in der Hefemasse herbeigeführt, sondern es fällt gleichzeitig ein Eiweißkörper aus, der sich in der Form einer mehr oder minder dicken Haut auf den Äthertropfen niederschlägt. Der ausgefällte Eiweißkörper ist den Hefezellen offenbar in stark gequollenem Zustande, als zähschleimige Masse in „micelarer Lsg.“, beigemengt, denn die oben geschilderten Erscheinungen treten auch beim Behandeln von anderen Eiweißlsgg. (Hühnereiweiß, Pepton u. dgl.) auf. Die permanente Aufnahmefähigkeit für Ä. ist für gleiche Volume der nämlichen Hefe innerhalb gewisser Grenzen gleich, dagegen unter den gleichen äußeren Bedingungen, insbesondere bei annähernd gleichem Gehalte an W. nicht nur für verschiedene Hefen verschieden, sondern auch für die Kernhefe und den Oberzeug desselben Gärbottichs. Durch die Ätherbehandlung der Bierhefe läßt sich bis zu einem gewissen Grade ein Maßstab für die derselben beigemischte Menge des Eiweißkörpers gewinnen. Durch wiederholtes Waschen der Hefe mit W. wird die permanente Aufnahmefähigkeit der wieder auf gleichen Wassergehalt, wie ursprünglich gebrachten Hefe, für Ä. nach und nach herabgesetzt. Mit Zunahme des Wassergehaltes nimmt auch die Aufnahmefähigkeit überhaupt für Ä. etwas zu. Nach Zusatz von Mucedin und Pepton zur gewaschenen Hefe wird die permanente Aufnahmefähigkeit derselben für Ä. nach Maßgabe der zugesetzten Menge wieder erhöht. Die zugesetzte Wassermenge ist jedenfalls für die Aufquellung der Eiweißkörper und letztere für die Menge des aufzunehmenden Ä. maßgebend. Vf. teilt die Resultate, aus denen er diese Schlüsse zieht,[1] in extenso mit. (Fortsetzung folgt.) (Z. ges. Brauw. **20.** 447—49. 459—62. 485—88. Wissensch. Stat. f. Brau. München.) PROSKAUER.

W. Seifert, *Beiträge zur Physiologie und Morphologie der Essigsäurebakterien.* (Schluß von S. 622). Isobutylalkohol wird von Bact. Pasteurianum u. Kützingianum unter der Voraussetzung in die entsprechende S. übergeführt, daß das Nährsubstrat für die Entw. der Bakterien ein günstiges ist. — Äthylenglucol wird von beiden Mikroorganismen, sowie dem B. aceti BROWN zu Glykols. oxydiert, dagegen besitzen jene im Vergleich zu diesem nur eine sehr geringe Oxydationskraft dem Glycerin gegen-

über. — Nach Brown vermag sein B. aceti Mannit in Levulose zu verwandeln; dagegen äufserte B. Pasteurianum gar keine, B. Kützingianum nur eine unbedeutende Wirkung auf Mannit. Das Bac. aceti Hansen verhält sich wie das Brown'sche Bacterium, nur ist die gebildete Levulosemenge geringer bei jenem, als bei diesem. Auf Sorbit und Dulcit haben alle vier Bakterienarten keine Einw. gehabt. Sorbit wird nur durch B. xylinum in Sorbose übergeführt. — Bezüglich der Glykose wurde konstatiert, dafs B. Pasteurian. und Kützingian. mit Leichtigkeit, allerdings etwas weniger energisch, als das Brown'sche B. aceti Glykose zu Glucons. oxydieren, dafs aber auch hier B. Pasteurian. gegen B. Kützingian. hinsichtlich der Oxydationskraft zurücksteht. Auf Levulose wirken alle 3 Mikroorganismen nicht ein.

Vf. studierte ferner die Einw. der genannten Bakterien auf Fetts. Essigs. wurde vom B. Pasteurian. u. Kützingian. vollständig zu CO_2 u. W. umgewandelt. Propions. u. Butters. scheinen dagegen nicht angegriffen zu werden. Die Mitteilungen zeigen demnach, dafs das Gärvermögen der Essigsäurebakterien den einwertigen, primären Alkoholen gegenüber mit zunehmendem C-Gehalt abnimmt, dafs ferner B. Pasteurian. den mehrwertigen Alkoholen und der Glykose gegenüber unter den in Betracht gekommenen Essigbakterien das schwächste Gärvermögen besitzt. — Schliefslich erörterte Vf. noch die Frage, welche Bakterien bei der Essigsäuregärung des Weines auftreten können, und welcher von Hansen aufgestellten Bakteriengruppe dieselben zuzuteilen sind. Die Kulturverss., wozu essigstichig gewordener Wein diente, führten zur Isolierung von Bakterientypen, die mit dem von Brown gezüchteten B. aceti in eine Gruppe zu stellen sind, ohne mit demselben identisch zu sein; die Bakterien stehen dem B. aceti Brown u. auch der von Wernischeff beschriebenen Art hinsichtlich ihrer biologischen und morphologischen Eigenschaften sehr nahe. Die zweite Art, die isoliert wurde, zeigte in jeder Beziehung die für B. Pasteurian. charakteristischen Eigenschaften; letzteres Bacterium findet sich auch in essigstichigem Weine. Die dritte Art besafs das nämliche Verhalten und dieselben Rkk., wie B. xylinum Brown, so dafs das Auftreten von diesem Mikroben im Wein auch dadurch neuerdings eine Bestätigung erfährt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 385 bis 99. 18/8. Gärungsphys. Lab. d. k. k. chem. physiol. Vers.-Stat. f. Wein u. Obstb. Klosterneuburg-Wien.) Proskauer.

A. Zeidler, *Bemerkung zu der Arbeit von Dr. W. Henneberg: Beiträge zur Kenntnis der Essigbakterien* (vgl. S. 49). Vf. betont die grofse Übereinstimmung, welche zwischem dem von Henneberg beschriebenen Bacterium oxydans und dem von ihm benannten Thermobacterium aceti vorhanden ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. No. 9/10; C. **97**. I. 425). Auch das letztere kann, was s. Z. nicht gesagt wurde, seine Schwärmbewegung verlieren. Die vom Thermobacterium bei Zers. von Bierwürze u. Dextroselsgg. gebildete S. ist wahrscheinlich Glucons. Es handelt sich also hier sicherlich um ein dasselbe Bacterium. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 399—400. 18/8. [17/6.] Moskau.) Proskauer.

J. Wittlin, *Bakteriologische Untersuchung der Mineralquellen der Schweiz. II. Thermen. Die Thermalquellen in Ragaz-Pfäfers (Kanton St. Gallen).* (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**. II. Nr. 18; C. **96**. II. 1124). Das Thermenwasser enthielt auch hier nur einzelne Keime, die dem Bac. fluoresc. liquefaciens angehörten, und sicher erst nachträglich in das W. gelangt sind. Nach Vf. verdankt das Ragazer Thermalw. seine Reinheit seiner hohen Temperatur (37° C). Seine chem. Zus. ist (in 10 000 Tln. ausgedrückt) nach Planta-Reichenau folgende:

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	LiCl	NaJ	NaBr	Na_2BO_3
0,0746	0,3294	0,4934	0,002	0,0001	0,0002	0,0038

Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$FeCO_3$	$AlPO_4$
0,0613	1,3064	0,5306	0,0152	0,0064	0,0172	0,0091

SiO_2	Rb, Cs, Tl.	Feste Stoffe	CO_2 frei u. halbgeb.
0,0091	Spuren	2,9905	0,7461.

Das im W. gel. Gas besteht aus 16,43% CO_2, 24,24% O u. 59,33% N. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 400—3.) PROSKAUER.

Frank, *Eine neue Kartoffelkrankheit?* Vf. widerlegt die Ansicht, daſs die in Amerika beobachtete und für eine neue Krankheit ausgegebene Erkrankung der Kartoffelpflanze, der man den Namen *Early Blight* beilegte, und die man in Europa ebenfalls zu konstatieren Gelegenheit hatte, eine neue Kartoffelkrankheit in Europa sei. Der angeblich neue Pilz, das Matrosporium Solani Ell. — besser wohl als Sporidesmium bezeichnet — ist ein längst bekannter, gemeiner Kartoffelpilz, und es ist überhaupt noch nicht nachgewiesen, daſs derselbe an der Entstehung der betreffenden Krankheiten Schuld sei. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 3. II. 403 bis 408. 18/8. [14/7.] Inst. f. Pflanzenphys. u. Pflanzenschutz Kgl. landw. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

O. Loew und **S. Takabayashi**, *Über Bromalbumin und sein Verhalten zu den Mikroben.* Nachdem sich schon früher einer von beiden mit diesem Körper befaſst hatte, stellten Vff. neuerdings das Bromalbumin her, indem sie gleiche Gewichtsteile von Brom und Eiweiſs auf einander einwirken lieſsen. Das anfänglich gekühlte Gemisch wurde während 2 Tage auf 60° erhitzt; danach wurde das Prod. mit W. gewaschen u. wss. Schwefels. zugesetzt, um die letzten Spuren des Broms zu entfernen, und darauf mit einer verd. Sodalsg. gewaschen und mit 50%igem A. behandelt, bis in dem Filtrat keine Rk. auf Br mehr erhalten wurde, und endlich wurde mit absol. A. gewaschen. Bei 100° getrocknet, enthielt das Präparat etwa 11% Br. Um das Verhalten den Mikroben gegenüber zu prüfen, wurden 12 g in 150 ccm einer 2%igen Lsg. von krystallisierter Soda aufgelöst, die Lsg. auf 1200 ccm verd. und endlich 0,2% Dikaliumphosphat und 0,02% Magnesiumsulfat hinzugefügt. Zu einem Teil dieser Lsg. wurde sodann 0,5% Pepton und zu einem anderen 2% Rohrzucker hinzugegeben. Die eine Hälfte von jeder Lsg. wurde mit Bakterien von faulendem Fleischaufguſs und die andere mit Milzbrandbacillen infiziert, und zwar wieder eine Hälfte unter Luftabschluſs und die andere Hälfte bei Ggw. von Luft. Die Verss. ergaben, daſs Bromalbumin als solches bei Luftausschluſs und sogar bei Ggw. von Zucker der Entw. der Mikroben nicht günstig ist. Jedoch hindert es die Entw. nicht, wenn Pepton zugegen ist. Vorläufige Verss. an Mäusen zeigten, daſs Bromalbumin durch subkutane Injektionen nicht immunisierend wirkte bei Milzbrand und Erysipel. (Imper. Univ. College of Agriculture. Bullet. 3. 237—40.) HAEFCKE.

H. L. Russel und **John Weinzirl**, *Die Vermehrung und Verminderung von Bakterien im Cheddarkäse.* Vff. fanden im Cheddarkäse folgende Arten von Bakterien: 1. solche aus der Milchsäuregruppe, welche Milch zum Gerinnen bringen ohne Gasproduktion. — 2. Bakterien, welche Gas bilden, hauptsächlich Milchsäurebakterien; sie erzeugen H und CO_2. Diese Mikroben sind die Ursache des „Blähens“ der Käse. — 3. Caseïn lösende Bakterien, unter B. von tryptischen oder peptischen Enzymen; hierher gehören besonders die sporenbildenden Bakterien, wie Tyrothrix DUCLAUX, Kartoffel- und Heubacillen. — 4. Eine „träge“ Gruppe von Bakterien, die in Milch kultiviert keine Einw. auf Caseïn ausüben. Vff. geben die Anzahl dieser vier Arten an, die sie bei ihren Kulturverss. festgestellt haben. Sie beobachteten in den verschiedenen Perioden der Reifung des Cheddarkäses bald eine Abnahme, bald eine Vermehrung der Zahl u. der einzelnen Arten. Die Bakterienflora ist in erster Linie abhängig von

derjenigen der angewendeten Milch. In der Milch herrschen die Milchsäurebacillen vor und sind stets von verflüssigenden oder peptonisierenden Arten begleitet; regelmäfsig sind ferner die Gasbildner anzutreffen. Im reifenden Käse vermehren sich schnell die peptonisierenden oder Caseïn l. Mikroorganismen, wogegen die Gasbildner nach und nach verschwinden oder sich nur in geringer Anzahl eine Zeitlang zu erhalten vermögen. Die Milchs. bildenden Bakterien andererseits entwickeln sich bedeutend eine Zeit lang, bis der Käse teilweise gereift ist, alsdann beginnt ihre Menge abzunehmen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 456—67. [April] 10/9. Univ.) Wisconsin. Proskauer.

Analytische Chemie.

H. Danneel, *Versuche, die bei der elektrolytischen Trennung von Metallen ausgeschiedenen Metallmengen durch einen Elektrizitätszähler zu messen.* Vf. beschreibt zunächst ein von ihm verbessertes Quecksilbervoltameter, welches das Gewicht des durch den Strom übergeführten Metalles während der Analyse direkt zu bestimmen gestattet. Vf. giebt eine ausführliche Litteratur der bisher erschienenen Arbeiten über die äquivalente Auscheidung von Metallen aus den wss. Lsgg. ihrer Salze u. kommt in seinen Verss. zu folgenden Ergebnissen: Die Metalle, auch die, welche bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent ausfallen, wie Silber, Kupfer, Zink, Kadmium, fallen bei der quantitativen Analyse nicht äquivalent aus. Die Gründe sind Beteiligung des W. an der Elektrolyse bei Spannungen oberhalb 1,08 Volt, wenn die Konzentration der Metallionen in der Lsg. sich dem Werte derjenigen der Wasserstoffionen nähert, Diffusion des sich an der Anode ausscheidenden Sauerstoffes und Depolarisation durch denselben. (Z. f. Elektrochemie **6**. 153—59. 20/9. Inst. f. phys. Chemie und Elektrochemie. Göttingen.) Roth.

Ernst Salomon, *Über eine galvanometr. Titriermethode.* In einer früheren Mitt. (vgl. S. 826) hatte der Vf. auf Anregung von Nernst eine Theorie des Reststroms gegeben, der entsteht, wenn mit einer zur Überwindung der Polarisation ungenügenden elektromotorischen Kraft elektrolysiert wird. Es liefs sich eine Formel entwickeln, nach der die Intensität des Reststromes aus der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalls in der Fl., dem Diffusionskoeffizienten und der polarisierenden Kraft berechnet werden kann. Verss., in denen zwischen Quecksilberelektroden eine Lsg. von Kaliumnitrat und Quecksilbernitrat elektrolysiert wurde, ergaben nach Vermeidung einiger früher übersehener Fehlerquellen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten. Aus der Theorie und den Verss. ergab sich übereinstimmend, dafs nur bei sehr kleinen polarisierenden Kräften diese der Stromstärke proportional sind; bei gröfseren polarisierenden Kräften ist die Intensität der Ionenkonzentration des Elektrodenmetalls proportional.

Darauf liefs sich eine Methode zunächst zur *Silbertitration* bestimmen. Mit den Polen eines galvanischen Elementes wurden zwei Silberelektroden verbunden, die in gemessene Chlorkaliumlsg. tauchen. Sobald der erste Tropfen Silbernitrat zugesetzt wird, geht wegen der minimalen Löslichkeit des Chlorsilbers ein schwacher Strom durch die Zelle. Die Konzentration der Silberionen nimmt bei weiterem Zusatz von Silbernitrat allmählich zu, weil die Dissociation des Chlorsilbers um so weniger zurückgedrängt wird, je mehr die Konzentration der Chlorionen des Chlorkaliums abnimmt. Ist die erste Spur überschüssigen Silbernitrats in der Fl. vorhanden, so entsteht ein sehr starker Strom, der durch ein empfindliches Galvanometer oder ein Relais mit Läutewerk angezeigt wird. Der Endpunkt läfst sich sehr scharf u. genau bestimmen. Die Gröfse des Überschusses von Silbernitrat kann aus dem Galvanometerausschlag abgeschätzt werden. Die Methode soll auf ihre Verwertbarkeit zur Titration anderer Metalle geprüft werden. (Z. f. Elektrochemie **4**. 71—74.) Bodl.

B. Sjollema, *Eine Fehlerquelle bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung.* Der Zusatz von etwas Zink bei der Dest. des Ammoniaks hat zwar den Vorteil, die Operation ruhiger und gleichmäfsiger zu machen, bewirkt aber dadurch, dafs der entweichende Wasserstoff bei Verwendung der gewöhnlichen Destillieraufsätze (Fig. 78) kleine Mengen fixes Alkali mit sich reifst, eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Stickstoffzahlen. Durch blinde Verss. wurde ermittelt, dafs bei Anwendung von 1 g Substanz ein Fehler von 0,15—0,3% Stickstoff, gleich 0,8—2% Eiweifs entsteht. Der Fehler wird vermieden durch Verwendung von Destillationsaufsätzen, die bewirken, dafs die entweichenden Gase noch einmal durch W. streichen müssen, wie bei Fig. 79 oder (nach Angaben von S. Hoogewerff) bei Fig. 80. (Chem.-Ztg. **21**. 740—41. 15/9. Landw. Versuchsst. Groningen.) Rassow.

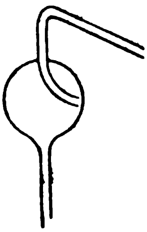


Fig. 78.

Fig. 79.

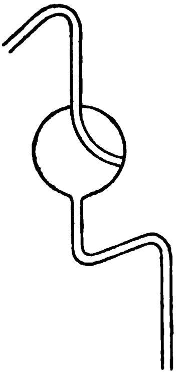


Fig. 80.

L. Kuntze, *Weitere Versuche zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs mittels Brucin.* Vf. änderte sein früheres Arbeitsverf. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 761; C. **96**. II. 1133) auf den Rat Herzfeld's in folgender Weise: Aus einer Kapillarpipette, deren Rauminhalt von 1 ccm in $^1/_{10}$ geteilt ist, läfst man genau $^1/_2$ ccm reine, konz. Schwefels. in ein Reagensglas einfliefsen u. darauf aus einer gleichen Kapillarpipette genau $^1/_2$ ccm der zu untersuchenden Substanzlsg. Unter Kühlung werden beide Fll. gemischt, im Wasserbade, welches nicht über 70° C. haben darf, auf 50° angewärmt und danach einige Körnchen Brucin hinzugefügt. Bei eintretender Rosafärbung wird die zu untersuchende Fl. so lange mit bestimmten Mengen W. verd., bis die angegebene Rk. nicht mehr eintritt. In diesem Moment enthält dann die Fl. die ca. 0,005 g KNO_3 entsprechende Menge HNO_3. Die in dem vorliegenden Bericht ausführlich mitgeteilten Verss. ergaben auch für diese Modifikation des Verf. keine befriedigenden Resultate. Mittels Brucin ist nach dieser u. ähnlichen Methoden keine quantitative Bestimmung des N möglich. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 521 bis 525. Delitzsch.) Haefcke.

Henri Lasne, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Die in der früheren Arb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **2**. 313; C. **89**. II. 809) mitgeteilten Beobachtungen sind durch weitere Unters. bestätigt worden. Die erhaltenen Resultate lassen sich kurz in folgenden Worten zusammenfassen: 1. Bei der Fällung des Ammoniakmagnesiumsphosphats entsteht kein Verlust, wenn in Ggw. von Ammoniumcitrat u. eines genügend grofsen Überschusses von Magnesia gearbeitet wird. — 2. Kalk, Eisenoxyd, Thonerde u. Mangan werden durch den Nd. nicht ausgefällt. — 3. Ggw. von Kiesels. und Fluorsilikate bewirkt eine Vermehrung des Gewichts des Nd. —

4. Ohne Zusatz eines Überschusses von Magnesia ist die Fällung unvollständig, die abfiltrierte Lsg. wird sowohl durch Magnesia als auch durch Phosphors. gefällt. — Vf. bespricht dann in eingehender Weise den Einflufs, den kürzeres oder längeres Stehenlassen ausübt. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Versuchsresultaten folgt, dafs das Gewicht des Nd. während der ersten 8 Stdn. gröfser wird, dann langsam kleiner wird und bei 16 Stdn. eine Grenze erreicht. Es treten hierbei zwei Erscheinungen neben einander auf: 1. Die partielle Fällung der Phosphors. als Trimagnesiumphosphat (in den ersten Augenblicken wenigstens). — 2. Die langsamere Umwandlung des zuerst entstandenen Trimagnesiumphosphats in phosphorsaure Ammoniakmagnesia, welche in 16 Stdn. erst vollständig ist. — Bei der sogenannten mechanischen Fällung (d. h. viertelstündiges Reiben der Fl. und direktes Filtrieren) werden nach eingehenden Vergleichsbestimmungen dieselben Gewichte des Nd. erhalten, wie nach einem Stehenlassen von 4—6 Stdn., d. h. eine Vermehrung des Gewichtes um ca. 1 mg gegenüber den bei 16—20 Stdn. Ruhe erhaltenen Resultaten. — Bei Verss., welche mit verdünnteren Lsgg. als gewöhnlich ausgeführt waren, ergab sich entgegen der Voraussetzung das Resultat, dafs die Vergröfserung der Verdünnung eine Vermehrung des Gewichts des Nd. bewirkt.

Es wurde eingehend die Frage untersucht, ob diese im Anfang der Fällung eintretende Gewichtsvermehrung des Nd. dem anfänglichen Ausfällen von schwer umwandelbarem Calciumphosphat zuzuschreiben sei, um so mehr, als eine bisher anscheinend nicht beschriebene Verb., das *Ammoniumcalciumphosphat*, aufgefunden wurde. Dieselbe entsteht unter denselben Bedingungen, wie das Ammoniummagnesiumphosphat, ist zll. in Ammoniakwasser. Der Nd., welcher beim Abkühlen der Lsg. entsteht, besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, deren Zus. genau der des Ammoniummagnesiumphosphats entspricht. Trotz der grofsen Löslichkeit könnte dieses Phosphat anfangs mit dem Ammoniummagnesiumphosphat niedergeschlagen werden. Doch wurde in den Ndd., welche eine Gewichtsvermehrung aufweisen, kein Kalk gefunden.

Vf. beschreibt noch eine Reihe von Verss., welche zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellt wurden, u. zieht schliefslich aus seinen Verss. folgende Schlüsse: 1. Die Bestimmung der Phosphors. als Pyrophosphat ohne eine andere Vorsichtsmafsregel, als vorherige Entfernung der SiO_2, giebt Resultate, welche einen systematischen Fehler nicht haben. — 2. Schnelle Fällungen bewirken eine Gewichtsvergröfserung der Nd., welche von partieller B. von Trimagnesiumphosphat herrührt, welches erst durch 16-stündige Einw. von genügend konz. Ammoniumcitratlsg. (10 g S. in 150 ccm Fl.) in phosphorsaure Ammoniakmagnesia umgewandelt wird. Um genaue Resultate zu erlangen, mufs man also über Nacht die Fällung stehen lassen. — 3. Diese Gewichtsvermehrung ist zu gering, als dafs man die schnellen, in der Industrie vorteilhaft anwendbaren Methoden vollständig verwirft. — 4. Die Umwandlung des Trimagnesiumphosphats erfolgt in Ggw. von NH_4Cl allein sehr langsam, man mufs stets Citrat zufügen. — 5. Bei der Fällung der Magnesia in Ggw. eines Überschusses von Ammoniumphosphat entsteht neben dem Ammoniummagnesiumphosphat, ein an Magnesia um so ärmeres Phosphat, als der Überschufs der Phosphors. gröfser ist. Die *Bestimmung der Magnesia* nach dieser Methode ist also falsch. Auf diesen Punkt wird Vf. noch zurückkommen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 823—32. 5/9.) Hesse.

B. Sjollema, *Kalibestimmung durch Reduzieren des Kaliumplatinchlorids mittels Natriumformiat.* Vf. weist auf verschiedene Fehlerquellen in den gebräuchlichen Kalibestimmungen hin; das Ausfällen der Schwefels. mit $BaCl_2$, das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids, das Trocknen des Nd. auf gewogenem Filter seien Operationen, die nur dem geübten Analytiker gelängen. Er macht daher aufmerksam auf die

Methode von **Conenwinder** und **Contamine** (Bull. d. l. soc. ind. du Nord. 1879): „Die Lsg., die nicht über 0,5 g Substanz enthalten darf, wird mit HCl schwach angesäuert, ohne Rücksicht auf vorhandene H_2SO_4 mit H_2PtCl_6 versetzt, zum Sirup eingedampft und mit Ä.-A. gefällt und ausgewaschen. Der Nd. in h. W. gel. u. in eine Lsg. von Natriumformiat vorsichtig eingegossen. Das abgeschiedene Platin läßt sich leicht filtrieren und bestimmen.“ Vf. empfiehlt mehr das Auswaschen mit A. von 90%. (Chem.-Ztg. **21**. 739—40. 15/9. Landw. Versuchsst. Groningen.) RASSOW.

F. Foerster, *Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässrigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids.* I. Elektrolyse mit löslichen Nickelanoden. Vf. vermeidet durch Erwärmen der Elektrolyten auf 50—90° die B. von abblätterndem, sprödem Nickel und gewinnt so bei 0,5—3 Amp./qdm aus neutralen Nickelsulfat wie schwachsauren Nickelchloridlösungen gut zusammenhängende, hellgraue bis zinnweiße Nickelbleche in beliebig starken Schichten. Das Elektrolytnickel enthält immer Spuren von Eisen und Kobalt; auf Zusatz von organischen SS. und überschüssiger Natronlauge lassen sich allerdings diese Metalle vor dem Nickel abscheiden. Beim Umhüllen der Nickelanoden mit Filtrierleinwand zum Zurückhalten des Anodenschlammes entstand ein spröder Nd., dessen Gew. nur die Hälfte des nach der aufgewandten Strommenge zu erwartenden betrug. Der Kathodenniederschlag enthielt 0,6% C., der aus der aus organischen Stoffen bestehenden Schutzhülle herrührte. II. Elektrolyse von Nickelchloridlsgg. mit Kohleanoden Vf. ist bisher noch zu keinen befriedigenden Ergebnissen gelangt, trotz Verwendung der besten Anodenkohlen; die Vers. werden fortgesetzt. (Z. f. Elektrochemie **6**. 160 bis 165. 20/9. (August) Chem. Lab. Techn. Hochsch. Dresden.) ROTH.

Bibliographie.

Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe (Pharmacopoea Germanica, editio III), Neudruck 1895, nicht enthalten sind. Berlin 1897. 8. Leinenband. 6 Mark.

Belar, A., Das periodische Gesetz und das natürliche System der Elemente. Laibach 1897. gr. 8. 46 SS. Mark 0,80.

Berthelot, M., Thermochimie. Données et Lois numériques. 2 volumes. (I: Lois numériques. II: Données expérimentales.) Paris 1897. gr. in-8. 754 et 878 pg. av. figures. 41,50 Mark.

Berzelius u. Liebig. Ihre Briefe von 1831—45. Mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von LIEBIG und WÖHLER, sowie wissenschaftlichen Nachweisen. Herausgegeben von J. CARRIÈRE. 2. Auflage. München 1897. 8. 280 SS. mit 2 Porträts. Mark 3.

Bögh, V., Garveriet. En Haandbog for Garvere. Udarbejdet til dels paa grundlag af H. R. PROCTER's Textbook of Tanning. Kjöbenhavn 1897. 8. 328 SS. mit 46 Abbildungen. Mark 4,20.

Chicote, C., Alimentos y Bebidas. Investigacion de sus alteraciones y falsificaciones. 2. edición, reformada. Madrid 1897. 4. XVI et 750 pg. av. figures. Mark 16.

Christensen, O. T., Grundtraek af den organiske Kemi. 3. udgave. Kjöbenhavn 1897. 8. 248 pg. Mark 4,50.

Gabba, L., Manuale del Chimico e dell' Industriale. Raccolta di tabelle, di dati fisici e chimici e di processi analitici, ecc. 2. edizione, ampliata. Milano 1897. 12. 458 pg. c. 12 tabelle. Mark 4,80.

Graetz, L., Kurzer Abriß der Elektrizität. Stuttgart 1897. 8. Mit Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte u. Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 36: 1897. Halbjahr 1. 1. Hälfte. Berlin 1897. gr. 8. S. 1—136 mit Abbildungen. 3,40 Mark.

Kämpfer, T., Das Wesen der Naturkräfte. Ein Weg zur Beantwortung der Frage nach den Gestalten der Atome u. die Beschreibung der Gestalten einiger Atome. Barmen 1897. 8. VIII u. 88 SS. Mark 1,50.

König, J., Prozentische Zus. und Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel, nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel. Graphisch dargestellt. 7., verbesserte Aufl. Berlin 1897. 1 kolorierte Tafel in gr. fol. mit Text in gr. 8. Mark 1,20.

Lassar-Cohn, Praxis der Harnanalyse. Anleitung zur chemischen Unters. des Harns, nebst Anhang: Analyse des Mageninhaltes. Hamburg 1897. gr. 8. IV u. 38 SS. Mark 1.

Maumené, E. J., Application rigoureuse des deux Lois générales d'Action chimique. Paris 1897. 8. XII et 205 pg. 4,50 Mark.

Meyn, R., Die absoluten mechanischen, kalorischen, magnetischen, elektrodynamischen und Licht-Maſs-Einheiten, nebst deren Ableitungen, wichtigsten Beziehungen und Meſsmethoden. Mit Anhang nichtmetrischer Maſse. Braunschweig 1897. 8. VII und 44 SS. kart. 1 Mark.

Mierzinski, S., Handbuch der Farbenfabrikation. 2 Bde. Wien 1897. 8. 1140 SS. mit 100 Abbildungen. 15 Mark.

Plagge und Lebbin, Unterss. über das Soldatenbrot. Im Auftrage des K. Kriegsministeriums (Medizinalabteilung) bearbeitet. Berlin 1897. gr. 8. VIII u. 234 SS. mit 12 Tafeln und 7 Abbildungen. Mark 12.

Richter, V. v., Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 8. Auflage, neu bearbeitet von R. Anschütz. (2 Bände.) Band I: Chemie der Fettkörper. Bonn 1897. 8. XVIII und 658 SS. mit Holzschnitten. 12 Mark.

Riecke, E., Die Prinzipien der Physik u. der Kreis ihrer Anwendung. Göttingen 1897. gr. 8. 40 S. 0,30 Mark.

Roscoe, H. E., u. Schorlemmer, C., Lehrbuch der anorgan. Chemie. 3., gänzlich umgearbeitete u. vermehrte Aufl., bearbeitet von H. E. Roscoe u. A. Classen. Band II. Abteilung 2. Braunschweig 1897. gr. 8. X. SS. und S. 433—961 mit 1 Spektraltafel und mit 93 Holzschnitten. Mark 14.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1895—97. 951 und 971 SS. mit 1 Spektraltafel und 689 Holzschnitten. Mark 52.

Thilo, J., Einführung in die Grundlehren der Chemie. Langensalza 1897. gr. 8. XII und 230 SS. 2,50 Mark.

Tollens, B., Kurzes Handbuch der Kohlehydrate. 2. Auflage. (2 Bde.) Band I. Breslau 1897. 8. 400 SS. mit 24 Abbildungen. Leinenband. 9 Mark.

Trevor, J. E., The Molecular Theory. Exposition to the theory of molecular chemical formulas, accompnied by problems illustrating the use of this theory in general Chemistry, Ithaca, N. Y., 1896. 8. cloth. 4 Mark.

Troost, L., Traité élémentaire de Chimie. 12. édition, entièrement refondue et corrigée. Paris 1897. 8. 516 SS. av. 548 figures.

Vender, V., La grande Industria Chimica. La fabbricazione dell' Acido solforico, dell' Acido nitrico, del Solfato sodico, dell' Acido muriatico. Milano 1897. 12. 320 pg. c. figure. Mark 3,20.

Winkler, C., Praktische Übungen in der Maſsanalyse. Anleitung zur Erlernung der Titriermethode. 2. Auflage. Freiburg 1897. 8. Mit Holzschnitten. Mark 6.

Wachs, D., Die Kraft. Eine physikalische Studie. Wien 1897. gr. 8. 15 SS. Mark 0,80.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Halogene. **James Hargreaves**, Farnworth-in-Widnes, England, *Verfahren zur Darstellung von Chloraten.* Die Rohmaterialien werden in fester Form gleichzeitig der Einw. von Chlor und einer systematischen Auslaugung derart unterworfen, daſs die mehr löslichen der entstandenen Chlorverbb. gel. und beständig weggeleitet werden, u. die weniger löslichen zurückbleiben. Bei der Darst. von Natriumchlorat, z. B. aus Natriumcarbonat oder -bicarbonat, wird also das Natriumchlorat, als das löslichere Salz, in Lsg. gehen und das Natriumchlorid ungel. zurückbleiben, während bei der Darst. von Kaliumchlorat, wozu als Ausgangsmaterial zweckmäſsig ein Gemisch von Kaliumchlorid mit Kalk oder Magnesia verwendet wird, umgekehrt das Chlorid (des Calciums, bezw. Magnesiums) gel. wird und das Kaliumchlorat ungel. zurückbleibt. Zur Ausführung des Verf. dient ein Turmapp., welcher aus einem Schacht mit im unteren Teil nach Art eines Treppenrostes angeordneten Trägern für das feste Rohmaterial und aus einer darunter angeordneten Eintrittskammer für das Chlor besteht, in welcher Kammer sich auch das unl. Salz auf einem Rost sammelt. Die abflieſsende, die löslicheren Chlorverbb. enthaltende Lsg. gelangt entweder in Eindampfpfannen oder wird auf den Turm gepumpt, um zum Auslaugen frisch aufgegebenen Rohmaterials verwendet zu werden. Man kann auch eine Reihe von durch Rohre mit einander verbundenen Gefäſsen verwenden, durch die das Chlor der Reihe nach hindurchgeleitet wird, bis vollkommene Absorption durch das auf einem Rost ruhende Material erreicht ist. (Patentbl. **18**. 497. DRP. 92474. 23/6. 96.)

Metalloide. **Hermann Hilbert**, Biebrich a. Rh., und **Albert Frank**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Phosphor, seiner Säuren und Salze aus phosphorhaltigen Materialien.* Die Herstellung von Phosphor aus Phosphaten geschieht unter gleichzeitiger B. von Carbid des Metalles im elektrischen Ofen, z. B. nach der Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14C = 3CaC_2 + 2P + 8CO.$$

Der abdestillierte Phosphor wird in geeigneten Kondensationsvorrichtungen verdichtet. (Patentbl. **18**. 478. DRP. 92838. 12/9. 95.)

August Knop, Rheinau i. Baden, *Verfahren zur Darstellung von Nitriten aus Nitraten durch Reduktion mittels Kohlenstoff.* Nitrate werden mit Kohlenstoff, insbesondere Koks, bei Ggw. von Ätzalkali erhitzt:

$$2NaNO_3 + NaOH + C = 2NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Der Zusatz von Ätzalkali bewirkt, daſs die Schmelze während der ganzen Dauer der Operation leichtflüssig ist, u. daſs die Oxydation des Kohlenstoffes bei niedriger Temperatur vor sich geht, wobei die gebildete Kohlens. von dem Ätzalkali gebunden wird. Die Ausbeute soll nahezu der Theorie entsprechen, was ohne Zusatz von Ätzalkali nicht erreicht werden kann. (Patentbl. **18**. 569. DRP. 93352. 16/2. 97.)

Metalle. **Robert Biewend**, Clausthal, und **Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo**, Oberhausen, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von metallischem Zink aus zinkhaltigen Gasen.* Die bei der Verhüttung zinkhaltiger Erze etc. erzeugten zinkhaltigen Gase (besonders Schachtofengase) werden zwecks Gewinnung des Zinkes durch mehrere, mit einander verbundene Kondensationskammern geleitet. Dieselben sind zur vollständigeren Kondensation der Zinkdämpfe mit grobstückiger Holzkohle oder Koks ausgefüllt. Aus demselben Grunde wird die letzte der Kammern besonders am Austritt der Gase durch W. oder Luft gekühlt. Da sich hierbei ein Teil des Zinkes unerwünschter Weise in fester Form ausscheidet und zu Verstopfungen Veranlassung giebt, so wird der Weg der Gase durch die Kammer durch eine Wechselklappe oder dergl. von Zeit zu Zeit umgeschaltet, wodurch die letzte Kammer zur ersten wird und eine Schmelzung des etwa dort vorhandenen festen Zinkes durch die heiſsen Ofengase bewirkt wird. Gleichzeitig hiermit findet auch eine Umschaltung der Kühlung statt, die nur der jedesmaligen letzten

Kondensationskammer zu Teil wird. Das sich auf den Boden der Kammern ansammelnde flüssige Zink wird von Zeit zu Zeit abgestochen. (Patentbl. **18**. 509. DRP. 91896. 8/4. 96.)

Johannes Immel, Geisweid bei Siegen in W., *Puddelofen mit Vorwärmer für die Beschickung.* (DRP. 92141. 22/10. 96.)

Ewald Fischer, Breslau, u. **Charles Gregory Penney**, London, *Amalgamator.* Der App. dient zur Ausübung des Amalgamierverf. mittels Quecksilberdampf nach Patent 86076 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 446). Er besteht aus zwei schrägliegenden, mit einander verbundenen Trommeln. In erstere werden durch ein Rohr die edelmetallhaltigen Erze oder dergl. mittels W. eingespült und mit den aus einer Anzahl von Rohren ausströmenden Quecksilberdämpfen imprägniert, um sodann in der zweiten Trommel unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes ausgeschieden zu werden. (Patentbl. **18**. 547. DRP. 92365. 2/9. 96.)

Karl Stobrawa, Gleiwitz, O.-S., *Verfahren zur Kohlung von Flufseisen.* Um die Kohlung von Flufseisen direkt im basischen Martinofen vornehmen zu können, wird auf das Eisenbad ein Ring aus Magnesit oder dergl. aufgelegt u. in denselben nach Herausnahme der phosphorhaltigen Schlacke das Kohlungsmittel (Kokspulver) eingetragen, welches vom Eisen, ohne mit der Schlacke in Berührung kommen zu können, aufgenommen wird. (Patentbl. **18**. 519. DRP. 92760. 12/9. 96.)

Ernest Frederick Turner, Adelaide, Südaustralien, *Verfahren zur Behandlung von silberhaltigen sulfidischen Erzen.* Die rohen Erze, wie silberhaltiger Bleiglanz, werden durch die vereinigte Einw. wss. und gasförmiger Salzs. zum Zerfall gebracht, wobei zweckmäfsig die verwendete S. über neue Mengen von rohem Erz geleitet wird, bis sie eine gesättigte Lsg. bildet. Diese wird mit dem ausgelaugten u. zers. Erzrückstande erwärmt u. nach dem Trocknen zur Gewinnung sämtlicher entstandener Metallchloride — l. und unl. — bis zum Schmelzen derselben erhitzt. Die von dem Erzrückstande getrennten Salze werden nach bekannten Methoden weiter verarbeitet. Als Heizmittel für die vorgeschriebenen Trocken- und Schmelzprozesse wird das bei der Zers. der Erze sich bildende Schwefelwasserstoffgas benutzt. (Patentbl. **18**. 547. DRP. 92805. 18/7. 96.)

Jean Léon Gauharou, Paris, *Reinigung geschmolzener Metalle.* Den zu reinigenden, geschm. Metallen, wie Gufseisen, Stahl, Kupfer, Bronze, Nickel, Aluminium, wird zur Entfernung ihres Schwefel- und Sauerstoffgehaltes Natriumcarbid zugesetzt. Das entstehende Natron, Natriumsulfid oder -sulfat bildet eine leichtflüssige Schlacke, die leicht und vollständig von dem gereinigten Metall getrennt werden kann. (Patentbl. **18**. 524. DRP. 92806. 24/7. 96.)

John Jeremiah Crooke, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Gold und Silber.* Das zweckmäfsig geröstete, edelmetallhaltige Erz wird mit Kochsalz u. Manganoxyd vermengt und sodann mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und mit Schwefelsäure versetzt. Die entstandenen Edelmetallchloride werden nach bekannten Verfahren gewonnen und weiterverarbeitet. (Patentbl. **18**. 547. DRP. 92916. 25/6. 95.)

Heinrich Wolff, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aluminium oder Magnesium enthaltendem Zinkamalgam.* Um ein zu Reduktionszwecken besonders geeignetes Zinkamalgam herzustellen, führt man in dasselbe noch Aluminium oder Magnesium ein. Man schlägt dazu Quecksilber und Zink aus ihren Lösungen auf Aluminium oder Magnesium nieder oder bringt die Zinklegierung mit Quecksilber, bezw. die Quecksilberlegierung mit Zink in Berührung. Das Amalgam entspricht der Formel $Al_{111}(Mg)HgZn$. (Patentbl. **18**. 479. DRP. 92994. 24/9. 96.)

Metallverbindungen. **Johann Leonh. Seyboth**, München, *Darstellung von Phosphorkupfer auf nassem Wege.* Fein geriebener Kupferhammerschlag wird mit Gummi oder einem anderen Bindemittel, amorphem Phosphor und Wasser zu einem Brei angerührt, in Formen gegossen und nach dem Erhärten geprefst. Die resultierende Masse dient als Zusatz bei der Herstellung von Legierungen mit einem Gehalt an Phosphorkupfer. (Patentbl. **18**. 563. DRP. 93189. 7/11. 96.)

Wilhelm Hampe und **Carl Schnabel**, Clausthal, *Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd.* Man erhitzt eine innige Mischung von fein verteiltem, wasserfreiem Zinksulfat und fein verteilter Kohle auf eine gleichmäfsig und genau geregelte Temperatur von 650°. Die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$ZnSO_4 + C = ZnO + SO_2 + CO$$

vor sich. Bei der bisherigen Verwendung von wasserhaltigem Zinksulfat soll angeblich ein mit basischem Zinksulfat verunreinigtes Zinkoxyd erhalten. (Patentbl. **18.** 574. 93 315. 18/7. 96.)

Alkalien. **Wilhelm Meyerhoffer**, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Reinigung von natürlichem Carnallit.* Das Chlormagnesiumhexahydrat schmilzt bei ungefähr 116° und löst bei dieser Temperatur etwa 1 Proz. seines Gewichtes an Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$). Mit steigender Temperatur steigt nun die Aufnahmefähigkeit der Chlormagnesiumhexahydratschmelze für das Chlorkalium dergestalt, dafs bei ca. 265° die Zusammensetzung der Schmelze 1 Mol. Chlorkalium auf 1 Mol. Chlormagnesiumhexahydrat beträgt, also bei dieser Temperatur das im Carnallit bereits vorhandene Chlormagnesiumhexahydrat schon zur völligen Schmelzung des Carnallits ausreicht, und hierzu kein besonderer Zusatz an Chlormagnesiumhexahydrat erforderlich ist. Da hierbei die wesentlichsten Verunreinigungen des Rohcarnallits, nämlich NaCl und $MgSO_4 + 7H_2O$, ungel. bleiben, so wird nach vorliegendem Verfahren Rohcarnallit dadurch gereinigt, dafs man ihn mit je nach der Temperatur variierenden Mengen von Chlormagnesiumhexahydrat, bezw. ohne einen solchen Zusatz (nämlich bei ca. 265°) schmilzt, worauf die Schmelze von den zurückgebliebenen Verunreinigungen getrennt und in beliebiger Weise weiter verarbeitet wird. (Patentbl. **18.** 497. DRP. 92 812. 6/8. 96.)

Carl Hermann Mehner, Charlottenburg, *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff.* Die in einem elektrischen Schachtofen aus Alkali oder Erdalkali (oder deren Carbonaten), Kohle und Luftstickstoff gebildeten Cyaniddämpfe werden innerhalb der Zone höchster Hitze abgeleitet und in einem mit Kohle beschickten Kühler kondensiert, woselbst sie zugleich mit Wasserdampf zusammentreffen und dadurch in Ammoniak und Carbonat zerlegt werden. Ersteres entweicht durch einen Abzug, letzteres bleibt im Gemisch mit Kohle zurück und fällt, da der Kühler oberhalb des Reaktionsofens angeordnet ist, als frische Beschickung in den Ofen. Hierdurch wird gegenüber der bisher üblichen Zerlegung von Cyanid mit Wasserdampf der Vorteil erreicht, dafs das Cyanid von seiner Bildung an bis zu seiner Zers. innerhalb des App. bleibt, wodurch die Unannehmlichkeiten und Gefahren der Cyanidfabrikation beseitigt werden. (Patentbl. **18.** 497. DRP. 92 810. 12/4. 95.)

F. O. Matthiessen, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe.* Die Melasseschlempe wird nach geeigneter Konzentration mit Alkali- oder Erdalkalialuminat und event. noch mit etwas Thonerde (Bauxit) als Verdickungsmittel, bezw. Kontaktmasse vermischt, zu Ziegeln beliebiger Form geprefst und nach dem Trocknen bei 100—110° C. (gemäfs Patent Nr. 78 442, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 253 u. C. **95.** I.) in Öfen oder Retorten geglüht, wobei das entweichende Ammoniak in bekannter Weise fixiert wird. Die calcinierte Glühmasse dient zum Teil, wie beschrieben, zusammen mit Bauxit wieder zum Mischen mit neuen Mengen Abfalllaugen, zum Teil wird sie mit Wasser ausgelaugt und durch Einleiten von Kohlens. in die Lsg. auf Kalium- und Natriumcarbonat und Thonerde verarbeitet. Die abgeschiedene Thonerde ebenso wie der beim Auslaugen verbleibende Rückstand können an Stelle von Bauxit wieder zum Glühprozesse verwendet werden. (Patentbl. **18.** 604. DRP. 93 397. 21/2. 95.)

Thonerde. **Gin & Leleux**, Paris, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Rubine.* Man verdampft eine Mischung von Thonerde und Chromsesquioxyd im elektrischen Ofen und führt die Dämpfe unter Beigabe von feuchter Luft und Chlorwasserstoffsäure in eine Kondensationskammer. Daselbst schlagen sie sich als künstliche Rubinkrystalle nieder. (Patentbl. **18.** 591. DRP. 93 308. 16/8. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 4. Okt. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 17. 27. Oktober.

Apparate.

Léo Vignon, *Apparat zur industriellen Untersuchung der Gase.* Die Arbeit enthält eine genaue Abbildung (Fig. 78) des bereits früher (S. 162) schematisch gezeichneten App., sowie eine genauere Beschreibung desselben und der zur Analyse nötigen Operationen und Berechnungen. *T* ist die Füll- und Verteilungsröhre, S = Blasebalg, *A* ein graduierter Mefscylinder, von dem mit W. gefüllten Mantel *M* umgeben, *B* enthält eine Lsg. von NaOH, D. 1,25—1,30, C eine Lsg. von 18 g Pyrogalluss. und 100 ccm KOH-Lsg., D. 1,25, *D* ist ein Eudiometer, *F* eine Druckflasche mit W., welche mit 10% einer 22-grädigen HCl versetzt ist, Druckflache *G* enthält Quecksilber. Die zur Analyse nötigen Operationen sind folgende: 1. Instandsetzen des Apparates. 2. Bestimmung der schädlichen Räume. 3. Einführung des Gases.

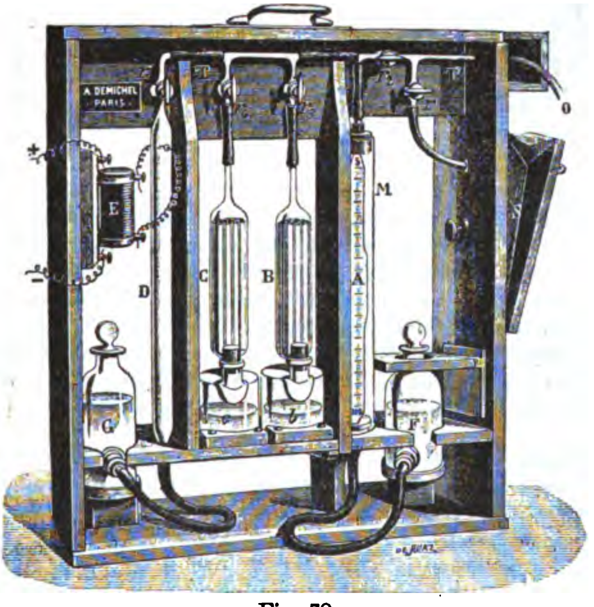


Fig. 78.

4. Absorption von CO_2. 5. Absorption von O. 6. Einführung von O. 7. Explosion. 8. Messen der Kontraktion. 9. Absorption der CO_2 und O. 10. Berechnungen. Diese einzelnen Operationen werden genau beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 832—38. 5/9.) Hesse.

W. R. Hodgkinson, *Volumeter* (Fig. 79). In das weite Rohr *a* füllt man bis zur Marke *b* W. oder eine andere geeignete Fl. und notiert die Stellung der Fl. im

Rohr *d*. Dann saugt man die Fl. zum Teil in das Rohr *d*, bis der Stopfen auf *a* frei wird, entfernt den Stopfen, schüttet die zu untersuchende Substanz ein, setzt den Stopfen wieder auf und bringt die Fl. aus *d* wieder nach *a* bis zur Marke *b*. Die Niveaudifferenz in *d* gegenüber der ersten Ablesung ergiebt das Volum des untersuchten Stoffes. (Chem. News **76**. 152. 24/9.) BODLÄNDER.

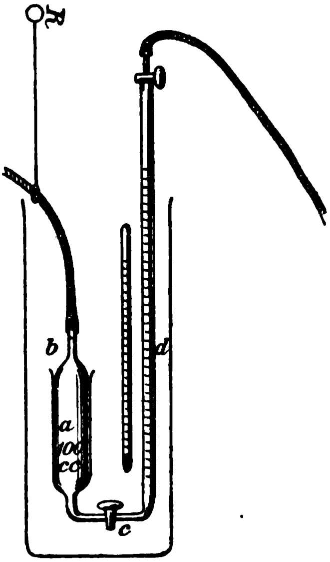


Fig. 79.

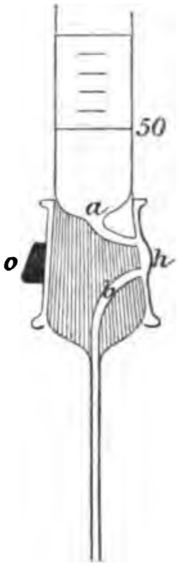


Fig. 80.

Karl Sander, *Eine neue Bürettenform.* Die Bürette soll an Stelle der Glashahnbüretten für Fll. verwendet werden, die nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen. Ihr unteres Stück besteht aus einem konischen Teil, der zwei von einander unabhängige Kanäle, *a* und *b*, enthält. Um den Konus ist ein Ring *R* geschliffen, der an einer Stelle so ausgebogen ist, daſs *h* mit *a* und *b* gleichzeitig in Verb. gebracht werden kann. Der Ring trägt den Glasansatz *O* zur Erleichterung der Drehung. Angefertigt von E. LEYBOLD's Nachf. Cöln a. Rh. nach Angaben des Vf. (Chem.-Ztg. **21**. 739. 15/9. Prayon-les-Trooz [Belgien.].) RASSOW.

H. Meidinger, *Über das Geräusch der durch Luftmischung entleuchteten Gasflamme des Bunsenbrenners (Bunsenflamme).* Über die Entstehung und Verhütung dieses Geräusches macht Vf. auf Grund einer Reihe von Versuchen folgende Mitteilungen: Ein gleichförmiges Gemenge von 1 Vol. Gas mit 2—3 Vol. Luft brennt ganz ruhig, geräuschlos, wie reines Gas. Denkt man sich die Mischung jedoch unvollkommen, an einzelnen Stellen mehr Gas, an anderen mehr Luft, so werden auch Teile zum Brennen kommen, die in den Verhältnissen des Knallgases (1 : 4 bis 13 Luft) gemengt sind. Solche müssen dann eine unruhige, Geräusch gebende Flamme bilden. Das Mischrohr des gewöhnlichen Bunsenbrenners ist dann nicht lang genug, um eine innige Mischung von Gas und Luft zu Stande kommen zu lassen. Je kürzer das Rohr, um so mehr charakterisiert ist das Geräusch. Am meisten kommt dieses an der Spitze des innersten dunklen Kegels der Bunsenflamme zu Stande, da hier die Flamme sich konzentriert und daher am meisten Knallgasteile zusammenkommen. Ein in diese Spitze gehaltener fester Körper bringt das Geräusch zum Verschwinden, da

durch den Anstoſs eine innigere Mischung von Gas u. Luft bewirkt wirdt, die nicht mehr den teilweisen Charakter von Knallgas besitzt.

Durch Verlängerung des Rohres ist die Mischung von Gas mit Luft gut zu vervollkommnen, wobei man dem Rohre auch einen schraubenförmigen Verlauf geben kann; es muſs dabei eine genügende Weite haben. Auf die Raschheit der Mischung übt die Form der Ausströmungsöffnung einen Einfluſs aus. Die gewöhnliche Ausströmungsöffnung des Bunsenbrenners bildet ein dreistrahliger Stern, welcher drei in der Mitte zusammenstoſsende Gasflächen entstehen läſst. Ähnliches erreicht man statt eines einzigen weiten Loches durch mehrere kleinere im Kreis (Fünfeck) angeordnete.

Das Geräusch läſst sich ferner durch Bedecken des Bunsenbrenners mit einem Drahtnetz vermeiden. Ähnlich verhält sich eine massive ebene oder gebogene Deckelplatte mit einer Anzahl Löchern. Steckt man in das Innere des Rohres eine cylindrische Stange, so daſs das Gasgemenge in einem ringförmigen Raume ausströmen muſs, so hört das Geräusch ebenfalls auf, indem die Flamme sich oben gelb färbt, wegen verminderten Luftzutrittes. Erweitert man jedoch das Rohr um diese Platte, so daſs das Gemenge in mindestens dem gleichen Querschnitt, wie beim ursprünglichen leeren Rohr ausströmt, so brennt die Flamme geräuschlos u. rein blau. Die Scheibe wirkt ebenso das Geräusch unterdrückend, wenn man sie unmittelbar über die Ausmündung des Mischgases setzt. Sie muſs um so gröſser sein, je stärker die Flamme ist. Unmittelbar über der Rohrmündung reicht bei dem gewöhnlichen Bunsenbrenner eine Scheibe von der Gröſse eines 20 Pfennigstückes aus. (J. f. Gasbel. **40**. 631—32. 25/9. Karlsruhe.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Dijken, *Die Molekularrefraktion und Dispersion äuſserst verdünnter Salzlösungen unter Berücksichtigung der Dissociation.* Die Beobachtungen der Refraktion erfolgten in einem App., der dem von BORGESIUS (WIEDEMANN's Ann. **54**. 221 [1895]) angegebenen sehr ähnlich war. Homogenes Licht wurde durch Reflexion an der Vorder- u. Hinterwand einer planparallelen Glasplatte in zwei parallele Lichtstreifen zerlegt, die durch erneute Reflexion an einer zweiten Glasplatte zur Interferenz gebracht wurden. In den Weg des einen Lichtstrahls wurde eine Schicht Wasser, in die des andern die zu untersuchende Lsg. gebracht. Durch Veränderung der Dicke der Wasserschicht und Zählung der Interferenzstreifen, welche am Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohrs vorübergehen, gelingt es, die Brechungsexponenten mit groſser Genauigkeit zu bestimmen. Bezeichnet man als Molekularrefraktion eines Salzes vom Molekulargewicht m die Gröſse $\frac{m v}{c}$, wo v der Brechungsexponent einer Lsg. ist, die c Gramm des Salzes in einem kg der Lsg. enthält, so erhält man hierfür Werte, die mit wachsender Verdünnung zunehmen. Vergleicht man diese Werte, bei verschiedenen Salzen in gleicher Konzentration, so ergiebt sich angenähert, daſs die Molekularrefraktion eine additive Gröſse ist, indem z. B. die Differenz $^1/_2\ SO_4$—Cl bei den Salzen des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesium, Zink, die Differenz $^1/_2$ Zn—K bei Nitraten, Sulfaten und Chloriden von etwa derselben Gröſse ist. Dagegen erhält man für die Molekulardispersion, wenn sie nach einer analogen Formel berechnet wird, keine analoge Regelmäſsigkeit.

Das Molekularvolum der gelösten Salze nimmt für alle Salze mit zunehmender Verd. ab. Bezeichnet man nach HALLWACHS als Molekularbrechungsvermögen

die Gröfse $m\,R = \frac{m\,v}{p} \cdot 10^8 + \frac{1}{3}\,\varphi$, wo p die Anzahl Gramm des Salzes im Liter der Lsg. und φ das Molekularvolum des Salzes in dieser Lsg. bedeutet, so erhält man für jedes Salz in seinen verschiedenen Lsgg. Werte von $m\,R$, die bei steigender Konzentration nur sehr wenig abnehmen. Um diese Werte berechnen zu können, wurden die Dichten verschieden konzentrierter Lsgg. der folgenden Salze ermittelt: Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Zinknitrat, Zinkchlorid, Chlorkalium, Lithiumnitrat, Lithiumsulfat und Lithiumchlorid. Vergleicht man die Mittelwerte $m\,R$ für verschiedene Salze, so erhält man Zahlen, die mit weit gröfserer Schärfe als die aus $\frac{m\,v}{c}$ berechneten die Molekularrefraktion als eine additive Eigenschaft der Refraktion seiner Ionen ergeben. (Z. physik. Ch. **24**. 81—113. 28/9. Leiden.) Bodländer.

R. Ed. Liesegang, *Chemische Vorgänge in Gallerten.* Treffen innerhalb einer Gelatinegallerte zwei Salze zusammen, welche unter B. eines unl. Körpers auf einander reagieren, so geschieht dies oft in eigenartigen Linien, worüber Vf. bereits früher berichtete (Naturw. Wchschr. **11**. 353; C. **96**. II. 524). Vf. hält dafür, dafs die Reaktionsprodd. in den Gallerten zuerst im Molekularzustand und so trotz ihrer Unlöslichkeit noch beweglich in der steifen M. sind. Bei ihrem Übergang in den polymolekularen Zustand ordnen sie sich dann ähnlich wie andere Salze bei ihrer Krystallisation. Ostwald hat jüngst (Z. physik. Ch. **23**. 365) diese Erscheinung für eine Übersättigungserscheinung angesprochen. Vf. sucht nun den Nachweis zu liefern, dafs der von ihm eingenommene Standpunkt sich mit dem Ostwald'schen deckt, dafs der Ausdruck „Molekularzustand" nur eine Erklärung für den Begriff „Übersättigung" ist. (Phot. Arch. **38**. 129—31. 1/9.) Haefcke.

C. Istrati, *Studie über die Nomenklatur der organischen Chemie. (Zusätze, Ergänzungen, neue Vorschläge.)* (Forts. v. Bul. societ. de sciinte fizice **5**. 141; C. **96**. II. 1090.) Es werden die früher aufgestellten Prinzipien für die Nomenklatur der KW-stoffe so erweitert, dafs auch die Nomenklatur der Sauerstoff, Schwefel, Selen u. Tellur enthaltenden Verbb. dadurch gegeben ist. Insbesondere werden Regeln für die Nomenklatur der Alkohole aufgestellt u. durch Beispiele erläutert. Zur Unterscheidung von Stereoisomeren werden die Gruppen links von der Zentralkette durch römische, rechts durch arabische Ziffern bezeichnet, so heifst z. B. die Verbindung (nebenstehende Formel) Hexanhexol 1·2·III·4·5·6. (Bul. societ. de sciinte fizice **6**. 230—46.) Bodländer.

```
      CH2·OH
      |
      CH·OH
      |
      CH·OH
      |
  HO·CH
      |
      CH·OH
      |
      CH2·OH
```

Jacob Friedländer und **G. Tammann**, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit.* Gernez, Moore und Tumlirz haben gefunden, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit proportional der wachsenden Unterkühlung oder schneller als sie zunimmt. Theoretisch müfste die Krystallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung unabhängig sein, da während der Erstarrung die Grenzschicht zwischen Krystall und Flüssigkeit immer die Temperatur des F. hat. Die Vff. fanden bei eigenen Beobachtungen, dafs bei geringen Unterkühlungen thatsächlich die Krystallisationsgeschwindigkeit mit der Unterkühlung u. schneller als sie wächst, dafs aber von einer bestimmten Unterkühlung an bei deren weiterer Zunahme die Krystallisationsgeschwindigkeit konstant ist. Für *Benzophenon* beginnt die Konstanz der Krystallisationsgeschwindigkeit von 20° Unterkühlung an und bleibt bis 63° bestehen. Bei *Azobenzol* sind die Grenzen 16,3—30,3°, bei *Hydrozimmtsäure* 16,7—34,7°, bei

Diphenylamin 10—20°, bei *Salol* 16—26,3°, bei *Benzoësäureanhydrid* 13—28°, bei *Gujakol* ca. 20—50°. Unter gleichen Bedingungen hat die konstante maximale Krystallisationsgeschwindigkeit folgende Werte: Gelber Phosphor 60 000, Azobenzol 570, Hydrozimmtsäure 280, Diphenylamin 112, Benzophenon 55, Gujakol 6, Salol 4, Betol 1 mm in der Minute. Daſs bei geringer Unterkühlung die Krystallisationsgeschwindigkeit von dem Grade der Unterkühlung abhängig ist, erklären die Vff. durch geringe Unreinheiten der Substanzen und durch die verschiedene Lagerung der Krystalle. Bei kleiner Unterkühlung sind wahrscheinlich die Krystalle reiner als die Fl., während bei gröſserer Unterkühlung die Erstarrung ohne Konzentrationsänderung in beiden Phasen vor sich geht. Bei der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit befinden sich an den freien Enden der Krystalle nur die Flächen, an denen das schnellste Wachstum stattfindet. Geringe Unterkühlungen befördern die Ausbildung flächenreicher Einzelindividuen, so daſs ein mittlerer Wert der verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeiten an den einzelnen Flächen beobachtet wird, nicht die maximale Geschwindigkeit an bestimmten Flächen. (Z. physik. Ch. **24**. 152—59. 28/9.) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Über die Konstitution einiger Legierungen.* Nach einer Darlegung der modernen Lösungstheorieen werden die Beobachtungen von HEYCOCK u. NEVILLE, STEAD und CHARPY über die FF. der Legierungen, über die Aufschlüsse aus den Ätzfiguren und über Durchleuchtung mit X-Strahlen diskutiert. Es wird insbesondere auf die Bedeutung der Beobachtungen an Legierungen des Zinks mit Blei, Kupfer, Silber, Gold und Platin für den Prozeſs der Zinkentsilberung hingewiesen. Die meisten Legierungen bestehen aus einem mechanischen Gemisch der Krystalle der reinen Metalle. Gewisse Metalle bilden mit einander bestimmte chemische Verbb., die mit ihren Komponenten isomorphe Mischkrystalle bilden. — Ein sicherer Nachweis dafür, daſs sich zwei Metalle direkt ohne B. von chemischen Verbb. isomorph mischen, ist noch nicht erbracht worden. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 279—82. 331—34. 27/8. 1/10. Clausthal. Bergakademie.) BODLÄNDER.

Stähli, *Überschmelzung und Übersättigung.* Es wird über die Versuche von OSTWALD (Z. physik. Ch. **22**. 289; C. **97**. I. 1117.) berichtet. (Apoth.-Ztg. **12**. 651 bis 53. 29/9.) BODLÄNDER.

John Waddell, *Die Durchlässigkeit von Elementen von niedrigem Atomgewicht für Röntgenstrahlen.* Die Resultate des Vf.'s stehen zum Teil im Widerspruch mit den von GLADSTONE und HIBBERT (Chem. News **74**. 235; C. **97**. I. 4) erhaltenen. Kalium und Calcium zeigen dann gleiche Durchlässigkeit, wenn bei gleicher Oberfläche der Platten deren Gewichte im Verhältnis ihrer Atomgewichte stehen, nicht wenn die Dicken der Platten im Verhältnis der Atomgewichte stehen. Es ist nicht richtig, daſs die Absorption durch Lithium nahe gleich Null ist. Von den Nitraten ist das Natriumnitrat in Mengen, die ebensoviel Metall enthalten wie Lithiumnitrat an Lithium enthält, durchlässiger als letzteres Salz. Die Durchlässigkeit des Natriumcarbonats ist gleich oder etwas gröſser als die des Lithiumcarbonats, wenn von beiden Salzen Mengen verwendet werden die gleich viel Metall enthalten. Er erklärt sich die gröſsere Durchlässigkeit mancher Natriumsalze aus ihrem geringeren Gehalt an den Metalloiden. Es kann in Bezug auf Durchlässigkeit keine scharfe Grenze zwischen Metalloiden und Metallen gezogen werden. Chlor ist weniger durchlässig als Natrium, Fluor ist durchlässiger als Natrium. Es findet eine schnelle Zunahme der Absorption bei wachsendem Atomgewicht zwischen Aluminium u. Kalium statt, eine langsamere Zunahme setzt sich vielleicht bis zum Mangan fort. Oberhalb des Mangans und unterhalb des Aluminiums ist die Änderung der Durchlässigkeit mit dem Atomgewicht gering. Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Br scheinen besonders

schwach zu absorbieren. Die Zunahme in der Absorption vom Lithium zum Natrium ist kleiner als die vom Natrium zum Kalium und namentlich kleiner als der Zunahme des Atomgewichts entspricht. — Wenn man die Absorption von grobgepulverten Substanzen untersucht, beobachtet man eine körnige Struktur der photographischen Bilder, die davon herrührt, daſs die Zwischenräume unregelmäſsig in dem Pulver verteilt sind. Es ist bei vergleichenden Untersuchungen der Absorption besser, die nicht mit der Substanz bedeckten Teile der Platte durch eine Bleiplatte von der Einw. der Strahlen zu schützen, als sie frei zu lassen. (Chem. News **76**. 161—63. 1/10. Kingston. Ontario.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

W. P. Jorissen, *Der Vorgang der Sauerstoffaktivierung.* Vf. erwidert auf die Angriffe von ENGLER und WILD (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1669; C. **97**. II. 472) und giebt zu, daſs die Aktivierung des Sauerstoffs durch Superoxydbildung überall da zu erklären sei, wo die Superoxyde nachgewiesen werden können, und keine Nebenerscheinungen (Reaktionsgeschwindigkeit und Elektrizitätsentwicklung) widersprechen. Alle anderen Fälle will Vf. für die Auffassung von VAN'T HOFF offen halten. Ein neuer Fall der Sauerstoffaktivierung verläuft nach der Gleichung:

$$K_2SO_3 + O_2 + NaAsO_2 = K_2SO_4 + NaAsO_3$$

und zeigt, daſs Kaliumsulfit u. Natriumarsenit gleiche Mengen Sauerstoff absorbieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1951—53. 27/9. [4/8.] Rotterdam.) FROMM.

Franz Richarz, *Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure.* Eine Prioritätsreklamation gegenüber einer Bemerkung von NERNST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1561; C. **97**. II. 323; vergl. auch RICHARZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1673). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1826—27. 27/9. [19/7.] Greifswald. Physik. Univ.-Inst.) FROMM.

Walther Roth, *Über die Absorption des Stickoxyduls in wässrigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe.* Es läſst sich nach JAHN aus der Gleichgewichtsformel von PLANK der Satz herleiten, daſs die molekulare Konzentration eines Gases in gesättigter rein wässriger Lsg. und in den verd. Auflösungen einer indifferenten Substanz bei gleicher Temperatur und gleichem Partialdruck des absorbierten Gases derselbe sein muſs. Der Vf. prüfte die Geltung dieses Satzes durch Versuche mit Stickoxydul. GORDON (Z. physik. Ch. **18**. 1; C. **95**. II. 957) hatte die Löslichkeit dieses Gases in sehr konzentrierten Lsgg. verschiedener Stoffe bestimmt; seine Zahlen bestätigen den theoretischen Satz nicht. Es wurden, um die vielleicht durch die hohe Konzentration der Lsgg. bedingten Abweichungen von den theoretischen Folgerungen zu vermeiden, verd. Lsgg. angewandt, und zwar solche von Harnstoff, Oxals., Natriummchlorid, Phosphors. und Glycerin. Die Absorption wurde bei 5, 10, 15, 20 und 25° in dem von TIMOFEJEW (Z. physik. Ch. **6**. 141; C. **90**. II. 777) beschriebenen OSTWALD'schen Apparate bestimmt. Bei Lsgg. von Harnstoff mit Gehalten von 3,312—9,966 $^0/_0$ bestätigte sich die theoretische Folgerung sehr gut; kleine Abweichungen bis 1 $^0/_0$ traten nur in den conzentrierteren Lsgg. auf. In allen Lsgg. nimmt das Verhältnis $C_1 : C_2$, wo C_1 die molekulare Konzentration des Stickoxyduls in der rein wssr. Lsg., C_2 in der Harnstofflsg. ist, bei steigender Temperatur ab. Bei den Lsgg. des Glycerins bestätigt sich der von JAHN abgeleitete Satz nicht; die Lsgg. absorbieren weniger Stickoxydul als nach der Theorie zu erwarten war. Es liegt das vermutlich daran, daſs die Glycerinlsgg. den Gasgesetzen schon in verd. Lsgg. nicht

gehorchen und nach der Gefrierpunkterniedrigung bei wachsender Konzentration zunehmende Werte von i besitzen. Die Vers. mit Oxalsäurelsgg. wurden bei zu geringen Konzentrationen angestellt, um eine Entscheidung über die Giltigkeit des Gesetzes zu gestatten. Für Phosphors. u. Chlornatrium hat das theoretisch abgeleitete Gesetz selbst bei den verdünntesten Lsgg. keine Geltung; bei Chlornatrium betrug die Abweichung der gefundenen von der theoretischen Zahl selbst in $^1/_{60}$-normalen Lsgg. 7,4%. Dagegen bestätigt sich für Lsgg. von Chlornatrium die von JAHN (vgl. GORDON Z. physik. Ch. **18**. 8; C. **95**. II. 957) gefundene empirische Regel $\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$ = Konst., wobei α die Absorptionskoeffizienten in reinem W., α' in einer Lsg. sind, die M Grammmoleküle des gel. Stoffes in der Volumeinheit enthält. Für Lsgg. von Phosphors. gilt dieselbe Beziehung; nur hat die Konstante einen erheblich kleineren Wert. Bei Glycerinlsgg. sind die Quotienten $\alpha-\alpha'/M^{2/3}$ weit weniger konstant, als die Quotienten $\alpha-\alpha'/M$. (Z. physik. Ch. **24**. 114—51. 28/11. Berlin. Lab. von JAHN.) BODLÄNDER.

A. Majorana, *Über die Darstellung des Diamanten.* Vf. geht von der Ansicht aus, welche auch MOISSAN geleitet hat, daſs der Kohlenstoff durch hohe Temperatur erweicht wird und so durch groſsen Druck auf eine höhere Dichte gebracht, d. h. in Diamant verwandelt werden kann. Um dies zu bewirken, ist der in den Figg. 81

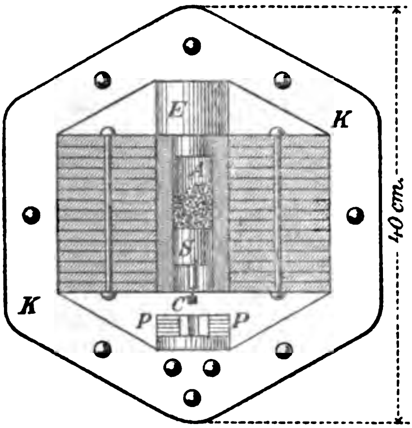


Fig. 81.

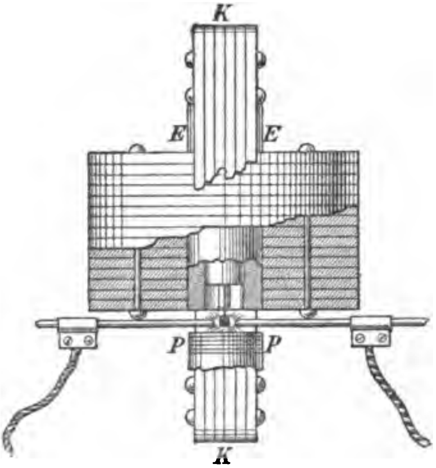


Fig. 82.

und 82 abgebildete Apparat konstruiert. In dem leeren Cylinder A läuft ein gut passender Stempel S, oben ist der Cylinder hermetisch durch das Eisenstück E geschlossen. Die aus Stahl gearbeitete Kammer A ist durch Eisenringe verstärkt, welche durch den sechsseitigen Eisenrahmen K umspannt werden. Der Stempel S trägt einen kleinen Stahlcylinder, an welchem unten ein Stück Kohle c von 2 g befestigt ist. Unter C befindet sich ein Metallamboſs P, welcher eine kleine Höhlung zur Aufnahme von C besitzt. C wird durch den elektrischen Bogen erhitzt, welcher zwischen den in der Figur 81 ersichtlichen Kohlenelektroden erzeugt wird. Ist die Erhitzung geschehen, so wird Schieſspulver, welches sich in A befindet, durch eine elektrische Zündung zur Explosion gebracht, so daſs die entstehenden Gase das Stück S und mit ihm C mit ungeheurer Gewalt gegen P pressen. So gelingt es in der That,

Teilchen zu erzeugen, welche sich durch D., durch Härte, durch Widerstandsfähigkeit gegen SS. und durch die u. Mikr. sichtbare krystallinische Struktur als Diamant erweisen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 141—47. 5/9. Rom. Physikal. Univ.-Institut.) FROMM.

C. Reichard, *Über die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride.* Vf. prüft das Verhalten von As_2O_3 in NaOH oder NH_3 oder W. gelöst gegen Kupferhydroxyd und -oxyd, gelbes und rotes Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Nickelhydroxydul und -hydroxyd, Kobalthydroxydul und -hydroxyd, Zinnhydroxydul und -hydroxyd, Chroms. u. Mangandioxyd, Bleioxyd und -superoxyd, Wismutpentoxyd und -trioxyd, Kupferoxychlorid, Wismutoxychlorid und die Quecksilberamidochloride und stellt die gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1913—16. 27/9. [26/5.].) FROMM.

Thomas B. Stillman, *Einwirkung von Salpetersäure auf Aluminium und die Bildung von Aluminiumnitrat.* Die bisherigen Beobachtungen über die Einw. von HNO_3 auf Al widersprechen sich zum Teil vollständig. Vf.'s Verss. ergaben, dafs grobe Drehspäne von Al von HNO_3 sowohl k., wie h. angegriffen werden, und zwar stärker von S. von D. 1,15, als von D. 1,45. Zweifellos hat die Form, in der das Al vorliegt, einen Einflufs auf die Schnelligkeit des Angriffes; so wird die Einw. auf Al in Form dicker Platten erheblich verzögert. So greift k. HNO_3 dicke Platten von Al praktisch überhaupt nicht an. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,35) bei 100° auf Al-Drehspäne erhielt Vf. ein *Nitrat*, farblose, rhombische Oktaeder, der Zus. $Al_2(NO_3)_6 + 18H_2O$, das bisher durch direkte Einw. von HNO_3 auf Al nicht erhalten worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 711—16. Sept. [17/7.] Stevens. Inst. of Technol. Dep. of. Analyt. Chem.) HEFELMANN.

E. D. Campbell und **Firman Thompson**, *Vorstudien zur Thermochemie des Eisens und Stahles.* TROOST und HAUTEFEUILLE bestimmten 1875 die Wärmeentwickelung beim Behandeln verschiedener Proben von reinem Eisen, Stahl und Gufseisen mit feuchtem $HgCl_2$ und kamen zu dem Ergebnis, dafs die chemischen Verbb. von Fe und C endothermisch sind, während die von Mn und C exothermisch seien. OSMOND, der 1885 die Einw. von Kupferammoniumchlorid auf verschiedene Eisensorten studierte, fand im Gegensatz hierzu, dafs die Verb. von Fe u. C exothermisch verlaufe. OSMOND unterscheidet zwei isomere Formen von Eisen, α und β; das α-Eisen ist die kryst. oder wenigstens teilweise kryst. Form, welche erhalten wird durch Steigerung der Hitze bis zu voller Rotglut und durch allmähliches Abkühlen; es wird in β-Eisen umgewandelt entweder durch eine bleibende Deformation bei niedriger Temperatur oder bei schnellem Abkühlen von Rotglut, jedoch nur in Ggw. von C oder von einigen Elementen (Mn, W), welche denselben Einflufs auf die Eigenschaften von Stahl ausüben. An Stelle des Kupferammoniumchlorids verwendeten Vff. eine stark salzsaure Lsg. von Kupferkaliumchlorid; das Kalorimeter erlaubte die Ablesung von $^1/_{50}$°. Die Eisenproben wurden in Form feiner Feilspäne oder eines feinen Pulvers angewendet. Bei allmählich abgekühltem Metall verminderte sich die Lösungswärme mit steigendem C-Gehalt bis nach Überschreitung des Sättigungspunktes ($^8/_{10}$ bis $^9/_{10}$%), worauf die Lösungswärme wieder steigt, ohne jedoch diejenige des reinen Fe zu erreichen. Durch die Ggw. von P und Si wird die Lösungswärme einigermafsen herabgesetzt. Merklicher vermindert wird dieselbe durch die Ggw. von Mangancarbid. Ist nicht genug C zur Verb. mit Mn vorhanden, oder überschreitet der C-Gehalt den Sättigungspunkt, so scheint durch Ersatz des Fe durch Mn eine geringe Zunahme des Lösungswärme einzutreten. Beim abgeschreckten Metall scheint Mn eine erhebliche Steigerung der Lösungswärme hervorzurufen. P scheint beim abgeschreckten Metall grofsen, Cu nur einen sehr geringen thermischen

Einfluſs auszuüben. Weitere Verss. sollten den Einfluſs des Temperns des gehärteten Stahles auf die Lösungswärme darthun. Es zeigte sich, daſs die Lösungswärme abnimmt, u. der C-Gehalt mit der Temperatur des Wiedererhitzens bis zum kritischen Punkt wächst. Von da ab scheint sich H mit C zu verbinden. Erhitzt man in N-Atmosphäre, so tritt >1000° Cyanbildung ein; die Lösungswärme des erhitzten und gekühlten Metalls in N ist sehr viel geringer gegenüber den Befunden nach dem Tempern in H. Bei kalter Bearbeitung des Eisens ist die Abnahme der Dehnbarkeit direkt proportional der Abnahme der Lösungswärme. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 754—66. Sept. [29/6.] Ann, Arbor, Mich.) HEFELMANN.

Edmund Simon, *Über die Entstehung des Rostes unter der das Eisen schützenden Ölfarbendecke.* Man erklärt sich die Rostbildung unter einer Ölfarbendecke im allgemeinen so, daſs infolge ungleicher Ausdehnung von Farbhaut und Fe bei Temperaturwechsel Spannungen in der schützenden Firnishaut entstehen, welche die B. von feinen Haarrissen hervorrufen, wodurch das Fe mit der äuſseren Luft in Berührung kommt. Diese Haarrisse sind jedoch nicht alleinige Ursache von Rostbildung. Eingehende Verss., welche Vf. anstellte (Einw. von Seewasser auf mit verschiedenen Anstrichfarben gestrichene Eisenplatten. — Unters. der losgelösten eingetrockneten Ölfarbendecke auf ihre physikalischen Eigenschaften), ergaben folgendes:

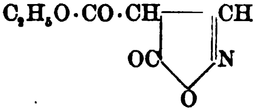
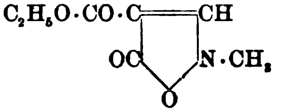
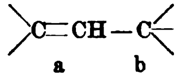
1. Wärme wirkt nicht sehr schädigend auf die Farbhaut eines Ölfarbenanstriches ein, sondern wird ziemlich gut, im trockenen, wie im feuchten Zustande, vertragen. 2. Die Farbhaut eines Ölfarbenanstriches ist nicht nur hygroskopisch, sondern auch, im Zustande der Schwellung durch Feuchtigkeit, durchlässig für Wasser u. Gase. Diesen letzteren beiden schädlichen Eigenschaften kann man nur dadurch vorbeugen, daſs man einerseits für einen gut adhärierenden Grundanstrich des Fe Sorge trägt, u. andererseits die Durchlässigkeit durch 3—4-maligen Anstrich (zweimal genügt durchaus nicht) mit einer möglichst fetten Farbe aufhebt. Je gröſser der Gehalt einer Anstrichfarbe an Firnis bei guter Deckkraft und Adhäsion ist, desto besser wird dieselbe das Eisen vor Rost schützen. Durch Anstrichverss. ermittelte Vf. das richtige Verhältnis vom Farbkörper zum Firnis, bei dem ein Ablaufen der Farbe bei genügender Deckkraft nicht mehr eintrat. Es brauchen: 100 Tle. chemisch reine Bleimennige 12,8 Tle. Firnis, 100 Tle. Schuppenpanzerfarbe 21,6 Tle. Firnis, 100 Tle. Bleiweiſs 40 Tle. Firnis und die vom Vf. erfundene sogen. „*Durabofarbe*" 85,2 Tle. Firnis. Die Adhäsion der Farbe wird auch unterstützt durch Abreibung des Fe, welches zweckmäſsig vorher mit HCl gereinigt war, mit trocknendem Öl. (DINGL. Pol. J. **305**. 285—88. 22/9.) v. SODEN.

Organische Chemie.

S. M. Losanitsch, *Die Isomeriearten bei den Homologen der Paraffinreihe.* Es werden Regeln zur Berechnung der Strukturisomerien und der einzelnen Isomeriearten bei den KW-Stoffen der Paraffinreihe gegeben. Die Resultate der Berechnungen werden in Tabellen niedergelegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1917—26. 27/9. Agram.) BODLÄNDER.

L. Claisen, *Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen.* (2. Abhandlung.) *Über die Oxymethylen- und Methenylderivate des Acetessigesters, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.* (Fortsetzung von S. 833). C. Derivate des Malonsäureäthers. (Nach Verss. von **E. Haase**). 1. *Äthoxymethylenmalonsäureäther*, $C_2H_5O\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$ (D^{15}. 1,0855; Kp. 279—281° unter geringer Zers.; farblose, schwach riechende Fl.; unl. in W.); B. durch Kochen (11—12 Stunden) von Malonsäureäther (100 g), Orthoameisenäther (93 g), Essigsäureanhydrid (128 g) und Chlorzink (7 g), wobei wiederholt das den Kp. der Mischung herabdrückende

Äthylacetat abdestilliert werden muſs; giebt mit wss. Ammoniak den *Amidomethylenmalonsäureäther*, $C_2H_5OCO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2C_2H_5$ (F. 67°, farblose Tafeln u. Prismen aus Ä. mittels Lg.; identisch mit der Verb. von RUHEMANN u. MORRELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2743; C. **94**. II. 979), ferner mit Anilin den *Anilidomethylenmalonsäureäther*, $C_2H_5OCO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ (F. 50°; farblose Täfelchen aus Ä.-Lg.; identisch mit der Verb. von RUHEMANN u. MORRELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2744, BAND und GUTHZEIT, LIEBIG's Ann. **285**. 144; C. **95**. II. 22). — 2. *Methoxymethylenmalonsäuremethyläther*, $CH_3O \cdot CO \cdot C(:CHOCH_3) \cdot CO_2CH_3$ (F. 46°; Kp_{20}. 167°; farblose Nadelbüschel aus Essigäther-Lg.). — 3. *Oxymethylenmalonsäureäther*, $C_2H_5OCO \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$ (D^{20}. 1,128; Kp. 217—219° fast ohne Zers.; Kp_{12}. 107—109°; farbloses Öl; wl. in W.; l. in Ä.; ll. in wss. Alkalicarbonaten; alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ dunkelorangerot; Acidität scheinbar etwas geringer als bei den beiden anderen Oxymethylenverbb.), B. aus dem Äthoxymethylenmalonsäureäther mittels alkoh. Kali bei 0° und Versetzen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure; Salze: Kaliumsalz, $(C_7H_{10}O_4)$=CH·OK, farblose Prismen aus h. A. — Bariumsalz, $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$, weiſse Täfelchen. — Kupfersalz, $(C_8H_{11}O_5)_2Cu + H_2O$ (F. 119°, resp. wasserfrei F. 138°; hellgrüne Blättchen aus h. wss. A.). — 4. *Isoxazolon-β-carbonsäureäther* (I.), $C_6H_7NO_4$ (F. 183—185° unter Zers. beim raschen Erhitzen, sonst F. 160—165° unter gänzlichem Zerfall; weiſse Nädelchen aus h. A., glatte Nadeln aus h. W.; wl. in k. W.; starke S., einbasisch; alkal. Lsgg. farblos; ll. in verd. wss. Kaliumacetat und daraus nur mit Mineralss. fällbar); B. aus Äthoxymethylenmalonsäureäther (1 Mol.) und wss.-alkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin (2,5 Mol.) (12 Stunden gewöhnl. Temperatur, dann 2 Stunden Erwärmen) und Fällen der S. mit Salzsäure.

I.

II.

III.


Derivate: Silbersalz, $C_6H_6NO_4 \cdot Ag$, weiſser, feinnadliger Nd. — *Methyläther* (II.), $C_6H_6NO_4 \cdot CH_3$ (F. 96—97°; weiſse Nadeln und Prismen aus A., zwl. in Ä.), B. aus dem Silbersalz mittels Methyljodid. — *Äthyläther*, $C_6H_6NO_4 \cdot C_2H_5$ (F. 46°; weiſse Nadeln aus wenig Methylalkohol und Zusatz von W. bis zur Trübung). — 5. *Methenylbismalonsäureäther* (*Dicarboxylglutaconsäureäther*), $(C_2H_5O \cdot CO)_2C$=CH—$CH(CO_2C_2H_5)_2$ (s. RUHEMANN und GUTHZEIT, LIEBIG's Ann. **222**. 249; GUTHZEIT und DRESSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1414; C. **89**. II. 368), B. durch Zusammenmischen von alkoh. Natriummalonsäureäther mit Äthoxymethylenmalonsäureäther (berechnete Menge) und Zers. des resultierenden Natriumsalzes mit Salzs.; giebt das Kupfersalz (F. 177°; gelbgrüne, glänzende Nadeln aus h. A.). Beide Spaltungsarten des Dicarboxylglutaconsäureäthers, d. h. der Zerfall der Gruppierung (III.) entweder bei a oder bei b lassen sich nach Vf. unter der Annahme erklären, daſs solchen Spaltungen immer eine Addition des spaltenden Agens (W., Alkali, Ammoniak etc.) an die Doppelbindung vorausgeht. Welcher der beiden Reste sich dann ablöst, wird nur von den Gruppen abhängen, mit denen das sich abtrennende Kohlenstoffatom beladen ist, nicht aber davon, wo vor der Addition die doppelte, bezw. die einfache Bindung lag. — 6. *Äthoxycumalindicarbonsäureäther*, $C_{13}H_{16}O_7$ (F. 94°; farblose Nadeln aus h. Lg.; identisch mit der Verb. von GUTHZEIT u. DRESSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1413; C. **89**. II. 368), B. aus dem Methenylbismalonsäureäther (s. o.) durch Erhitzen unter Austritt von A., resp. als Nebenprod. (bräunlicher, sirupöser Rückstand) bei der Darst. des Äthoxymethylenmalonsäureäthers, indem sich ein Teil des letzteren unter Alkoholaustritt mit noch vorhandenem Malonsäureäther zu Methenylbismalonsäureäther verbindet.

Schlufsbemerkungen. Vf. stellt hier die Thatsachen zusammen, welche dafür sprechen, dafs die unter dem Einflufs des Natriums sich vollziehende Verkettung zweier Moleküle Essigäther zu Natracetessigäther durch das additionelle Orthoderivat, $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$, und nicht, wie die ältere Theorie will, durch zunächst entstandenen Natriumessigäther, $CH_2Na \cdot COOC_2H_5$, vermittelt wird: 1. Säureäther, welche keine sekundäre Kondensation zulassen, z. B. Benzoëäther, können mit Natriumäthylat zu Additionsprodd. der angenommenen Art, $R \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$, verbunden werden. — 2. Dieses vorher erzeugte Additionsprodd. von Benzoës. und Natriumäthylat giebt mit Essigäther Natriumbenzoylessigäther:

$$C_6H_5 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2 + CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_5 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2C_2H_5 + 2 C_2H_5OH.$$

3. Die in gewissem Betrage erfolgende B. von Natracetessigäther beim Erh. von Essigäther mit trockenem Natriumäthylat braucht nicht notwendig im Sinne der vorherigen B. von $CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$ gedeutet zu werden, und könnte das Natriumäthylat hier einfach alkoholentziehend wirken, oder es könnte sich mit dem Essigäther zunächst zu Natriumessigäther, $CH_2Na \cdot COOC_2H_5$, umsetzen. Gegen letztere Annahme spricht aber, dafs sich analoge Kondensationen, z. B. die des Oxaläthers mit Essigäther zu Natriumoxalessigäther schon mit alkoholischem Natriumäthylat, und zwar in der Kälte bewirken lassen. — 4. Auf ganz absoluten Essigäther wirkt Natrium nicht ein, und mufs zur Einleitung der Rk. wenigstens eine Spur A. vorhanden sein. Mit letzterem vollziehen sich die angenommenen Umsetzungen:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5 \cdot ONa + H,$$
$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2,$$
$$CH_3 \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2 + CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 = CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2C_2H_5 + 2 C_2H_5OH,$$

und nimmt so die Menge des A. stetig zu, was auch der immer lebhafter werdenden Rk. entspricht. Hingegen erklärt die Anfangsgleichung:

$$Na + CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 = NaCH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + H$$

nicht die Notwendigkeit der Ggw. von etwas A., und mufste unter dieser Annahme die Umsetzung gerade im Anfang am heftigsten sein und dann nachlassen. — 5. Da die Kondensationsprodd. des Ameisenäthers mit Säureäthern oder Ketonen nach Vf. Oxymethylenverbb. sind, so läfst sich die in ihrem äufseren Verlaufe der Natracetessigätherbildung völlig gleichende Kondensation des Ameisenäthers mit Essigäther bei Ggw. von Natrium nur durch das Schema:

$$CH(ONa)(OC_2H_5)_2 + CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 = CH(ONa){=}CH \cdot CO_2C_2H_5 + 2 C_2H_5OH$$

darstellen; es ist danach höchst wahrscheinlich, dafs wenigstens primär die Natracetessigäthersynthese denselben Verlauf nimmt. — 6. Es zeigte sich, dafs, sobald nach der Theorie des Vfs. keine der B. des Natracetessigäthers ähnliche Kondensation eintreten kann, die Rk. sogleich einen anderen und prinzipiell verschiedenen Verlauf nimmt. So erhielt z. B. Vf. aus Isobuttersäureäther und trockenem Natriumäthylat keine Spur von Isobutyrylisobuttersäureäther, u. erwies sich ferner die von Hantzsch (Liebig's Ann. **246**. 339; **249**. 54—65; C. **89**. I. 67) durch Behandlung des Isobuttersäureäthers mit Natrium erhaltene Verb. $C_{12}H_{24}O_3$ nach Vf. als Diisopropyläthylglykolsäureäther, dessen B. nach folgenden Gleichungen vor sich gehen kann:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot OC_2H_5 \\ (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot OC_2H_5\end{array} + \begin{array}{l}Na \\ Na\end{array} = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot CO \\ (CH_3)_2CH \cdot \overset{|}{C}O\end{array} + 2 NaOC_2H_5.$$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot CO \\ (CH_3)_2CH \cdot \overset{|}{C}O\end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2CH\end{array}\!\!>C(ONa) \cdot CO_2C_2H_5.$$

Letztere Natriumverb. setzt sich schließlich mit noch vorhandenem Isobuttersäureäther zu Natriumisobutyrat und dem Äthylderivat, $[(CH_3)_2CH]_2C(OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$, um. Diese Rk. hat also mit der Natracetessigäthersynthese nichts gemein. Die Identität der aus dem Ä. dargestellten S. mit Diisopropyloxals. (Diisopropylglykols.) wurde auch von BARYLOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2463; C. **95**. II. 1035) festgestellt. (LIEBIG's Ann. **297**. 75—98. 12/8. [24/5.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) WACHTER.

Wilhelm Wislicenus und **August Schwanhäusser**, *Über die Synthese ringförmiger Verbindungen mit Oxalsäureester.* Nachdem durch die Synthese des Ketipinsäureesters:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_6O$$

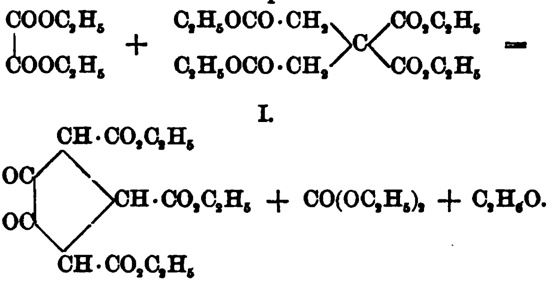
nachgewiesen war, daß der Oxalester mit beiden Carbäthoxylgruppen zur Kondensation befähigt ist (W. WISLICENUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 590; C. **87**. 483), wurden Verss. zur Schließung von Kohlenstoffringen durchgeführt, wobei die Leichtigkeit dieses Ringschlusses von der räumlichen Annäherung der beiden reaktionsfähigen Methengruppen, in die der Oxalester eingreifen konnte, im wesentlichen abhängig sein mußte. Nicht gelang die Kondensation von Oxalester und Bernsteinsäureester zu einem viergliedrigen Ring (W. WISLICENUS und M. NASSAUER, LIEBIG's Ann. **285**. 10; C. **95**. I. 1017), u. war auch der Vers. der Schließung eines sechsgliedrigen Ringes nicht von Erfolg, indem aus Oxalester, Natriumäthylat und Adipinsäureester in äther. Lsg. nicht ein Diketohexamethylendicarbonsäureester, sondern *Oxaladipinsäureester*, $(C_2H_5OCO)(C_2H_5OCO\cdot CO)CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$ (Kp. oberhalb 200° im Vakuum unter CO-Abspaltung; fast farbloses, dickflüssiges Öl; nicht ganz rein; mit $FeCl_3$ intensiv rot) resultierte. Der letztere giebt unter Abspaltung von Kohlenoxyd den *Adipincarbonsäureester*, $(C_2H_5O\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ (Kp_{18}. 192—193°, Öl) und dieser bei der Verseifung mit alkoh. Natron die *Adipincarbonsäure*, $(HOCO)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (F. 139—140° unter CO_2-Entw.; aus W.). Bei Anwendung von 2 Mol. Natriumäthylat lieferten Oxalester und Adipinsäureester außer dem Oxaladipinsäureester noch den von DIECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 102; C. **94**. I. 414) aus Adipins. allein gewonnenen *Ketopentamethylencarbonsäureester*, $C_8H_{12}O_3$ (Kp_{12}. 120°; Öl), welcher bei größerem Natriumäthylatüberschuß fast ausschließlich entsteht.

Die Schließung von fünfgliedrigen Ringen findet bei Einw. von Oxalester auf Ester der Glutarsäurereihe statt, sofern diese neben den Carbäthoxylgruppen intakte Methengruppen besitzen. So erhielt W. DIECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 965; C. **94**. I. 995) mittels des Glutarsäureesters den 1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester, und ferner Vff. mittels der Ester der Tricarballyls. und der Isoallylentetracarbons. den *1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureester* (I.), $C_{14}H_{18}O_8$ (F. 122—123°; glänzende, farblose Prismen aus h. A.; ll. in A., Ä. etc.; fast unl. in W.; ll. in Alkalien, Soda, Ammoniak, Natriumacetat und durch verd. Schwefelsäure wieder abgeschieden; außerordentlich beständig gegen Alkali; alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ tief dunkelrot). Als Nebenprodd. treten bei Anwendung von 2 Mol. Natriumäthylat (trocken) auf je 1 Mol. Oxalester u. Isoallylentetracarbonsäureester (äth. Suspension) der *Oxalisallylentetracarbonsäureester*, $(C_2H_5O.CO.CO)(C_2H_5O.CO)CH—C(CO_2C_2H_5)_2—CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ (nicht destillierbares Öl; zerfällt bei der Dest. in CO und Propinylpentacarbonsäureester, s. BISCHOFF und EMMERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1108; **21**. 2113; C. **88**. 1171) und Kohlensäureester auf, von welchen die B. des ersteren bei Anwendung von drei Mol. Natriumäthylat fast ganz vermieden wird:

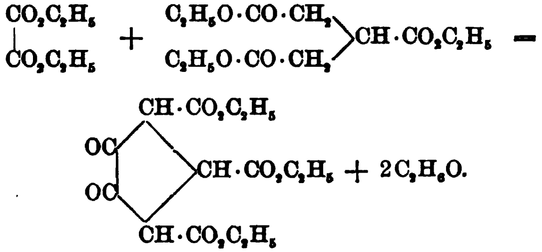
$C_6H_{10}O_4 + C_{15}H_{24}O_8 + NaOC_2H_5 = C_{19}H_{27}O_{11}Na + 2C_2H_5OH$
Oxalester — Isoallylentetracarbonester — Natriumoxalisoallylentetracarbonester

$C_{19}H_{27}O_{11}Na + NaOC_2H_5 = C_{14}H_{16}O_8Na_2 + C_5H_{10}O_3 + C_2H_6O.$
Natriumdiketopentamethylentricarbonsäureester. — Kohlensäureester

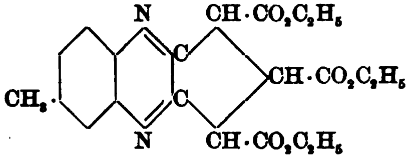
resp.



Die B. des 1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureesters durch Kondensation von Oxalester und Tricarballylsäureester durch 2 Mol. Natriumäthylat erfolgt in fast theoretischer Ausbeute nach der Gleichung:



Derivate des *1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureesters*: 1. *Dinatriumverbindung*, $C_{14}H_{16}O_8Na_2 + 3{,}5H_2O$, farblose Kryställchen aus h. W., B. mittels h. ca. 20%ig. Natronlauge. — 2. Bariumverb., $C_{14}H_{16}O_8Ba + 1{,}5H_2O$, weifser Nd. — 3. *Osazon*, $C_{26}H_{30}N_4O_6$ (F. 163—164°; gelbe, verfilzte Nädelchen aus h. A.), mittels Phenylhydrazin (starke alkoh. Lsg.). — 4. *Tolazinderivat*:



(F. 141—142°, Nädelchensterne aus A.; giebt mit konz. Salzs. die tiefrote Chinoxalinrk.), B. durch Erwärmen des Esters (wss.-alkoh. Lsg.) mit o-Toluylendiamin.

Aus den Verss. scheint im allgemeinen hervorzugehen, dafs durch Oxalsäureester nur fünfgliedrige, nicht aber vier- und sechsgliedrige Ringe leicht geschlossen werden können. (Liebig's Ann. **297**. 98—113. 12/8. [18/6.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Ellen P. Cook, *Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässerigen Lösungen.* Das zu den Verss. benutzte Präparat wurde durch Erwärmen von gewöhnlichem l-Asparagin ($[\alpha]_D^{26} = -6,0^\circ$, für $C = 0,8$) mit HCl dargestellt u. aus h. W. mehrmals umkrystallisiert, bis $AgNO_3$ keine Spur von Cl mehr erkennen liefs. Die Substanz war frei von Alkali; beim Veraschen von 1,437 g blieb kein wägbarer Rückstand. Zur Messung der Drehungswinkel diente ein grofser, mit dreiteiligem Lippich'schen Polarisator versehener App. und eine 4 dm lange Röhre. Die spezifische Drehung der Asparagins. bei 20° stimmt nach den Verss. des Vf.'s nahezu mit den von Marshall gefundenen Werten $[\alpha]_D = +4,67^\circ$ bis 4,32° überein, welche für $c = 0,4$ und $t = 21^\circ$ gelten. Ferner fand Vf., dafs mit steigender Erwärmung die Rechtsdrehung immer mehr abnimmt, bei der Temperatur 75° Inaktivität eintritt, und sodann wachsende Linksdrehung folgt. Entgegengesetztes Rotationsvermögen tritt bei der Asparagins. auch auf, wenn zu der Lsg. derselben entweder freie SS. oder andererseits Alkalien zugesetzt werden, und zwar im ersten Falle starke Rechtsdrehung und im zweiten Falle starke Linksdrehung. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt wahrscheinlich in Vorgängen der elektrolytischen Dissociation. In den alkal. Lsgg. findet sich aus den asparaginsauren Salzen, welche starke Elektrolyten sind, das Säureion $C_4H_5NO_4$ abgespalten; von diesem mufs die Linksdrehung herrühren. Die Rechtsdrehung, welche die mit S. versetzten Lsgg. zeigen, ist dagegen gröfstenteils den ursprünglichen Molekülen $C_4H_7NO_4$ zuzuschreiben, indem die Dissociation derselben unter diesen Umständen bekanntlich eine starke Verminderung erleidet. Bei den wss. Lsgg., welche unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viel weniger nach rechts drehen, als die sauren, könnte man annehmen, dafs die Asparaginsäure als schwacher Elektrolyt nur eine teilweise Dissociation erfahren hat. Der Übergang in die Linksdrehung beim Erhitzen kann jedoch schwerlich von einer Zunahme der Konzentration der $C_4H_5NO_4$-Ionen herrühren, da die Wärme bekanntlich nur einen sehr geringen Einflufs auf die Dissociation ausübt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 566—69. Berlin II. Chem. Inst. der Univ.) Haefcke.

Wilh. Herzfeld, *Arabinose und Semicarbazid.* Im Anschlufs an seine früheren Unterss. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 853; C. **95**. II. 1038) studierte Vf. die Rkk., welche durch die Einw. von Amidoharnstoff auf die einfacheren Pentosen hervorgerufen werden. Es gelang, ein *Arabinosesemicarbazid* darzustellen:

$$CO<^{NH\cdot NH_2}_{NH_2} + C_5H_{10}O_5 = CO<^{NH\cdot N\cdot C_5H_{10}O_4}_{NH_2} + H_2O.$$

Es wurden gleiche Moleküle Arabinose (aus Kirschgummi) u. Semicarbazid jedes für sich in 95%igem A. gel., die h. Lsgg. vereinigt und 1 Stde. lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Eindampfen schieden sich Krystalle aus, welche, aus A. umkrystallisiert, F. u. Zersetzungspunkt 163—164° zeigten u. 20,25% N (gegen 20,29% berechnet) enthielten; ll. in k. W.; unl. in Ä., Bzl., Chlf.; in starkem Äthyl- und Methylalkohol nur bei anhaltendem Kochen l. — 0,5 g Substanz wurden im 100 ccm-Kölbchen in h. A. von 95% gel., nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt u. polarisiert; Ablenkung am Saccharimeter —0,35°, 0,1 g in 50 ccm W. gel.; Ablenkung —0,15°. — Beim Kochen der wss. Lsg. mit Benzaldehyd scheiden sich alsbald die glänzenden Blättchen des Benzalsemicarbazids aus. Das Filtrat lenkt dann das polarisierte Licht nach rechts ab. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 604—5. Culmsee.) Haefcke.

J. H. Long, *Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Eisenalaun durch Zucker.* Vf. hat seine Verss. über die Inversion von Rohrzucker durch Salze (**96** I. 692; II. 640) fortgesetzt, bei denen sich ergeben hatte, dafs einige Salze Rohrzucker invertieren und dabei selbst reduziert oder anderweitig verändert werden. Ein gutes Bei-

spiel für einen solchen Reaktionsverlauf bietet ein Gemisch von Eisenalaun und Rohrzucker, bei dem gleichzeitig eine Inversion des Zuckers und eine Reduktion des Fe^{III}-Salzes sehr schnell beim Erwärmen oder beim bloßen Stehen des Gemisches am Sonnenlicht während mehrerer warmer Tage eintritt. Ähnlich verhalten sich Lsgg. von Zucker und Chromalaun. Die Rk. verläuft, wenn man nur das Fe^{III}-Salz betrachtet, wie folgt:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Es bleiben hiernach $FeSO_4$ u. H_2SO_4 als Edukte in Lsg., während O entwickelt und zur Oxydation eines Teiles des Zuckers verbraucht wird. Direkte Verss. zeigten, daſs hierbei nur wenig CO_2 durch Oxydation des Zuckers entsteht; die Natur der Hauptprodd. der Oxydation wurde nicht untersucht. — Da mit dem Grade der Zers. des Fe^{III}-Salzes der Gehalt der Lsg. an freier S. wächst, so konnte der Verlauf der Rk. leicht durch die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen werden. Am geeignetsten erwies sich eine Lsg. von 120,05 g Eisenalaun und 100 g Zucker mit W. auf 500 ccm verdünnt. Diese $^1/_4$N.-Lsg. zeigte bei 20° einen Widerstand von 282 Ohm in der bei allen Verss. angewandten Zelle, welcher einer molekularen Leitfähigkeit von 10^{-3} μ = 111,4 entspricht. Wurde ein Teil der unverd. Lösung 5 Stdn. auf 75° erhitzt, so trat unter Gelbgrünfärbung vollständige Reduktion ein. Der Widerstand betrug dann 126,6 Ohm, entsprechend μ = 248,1 × 10^{-3}, für das ursprüngliche Fe^{III}-Salz. Eine Lsg. von 100 g Zucker, 69,5 g kryst. Ferrosulfat, 16,5 g $(NH_4)_2SO_4$ und 250 ccm $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 mit W. auf 500 ccm, welche genau der obigen Eisenalaunlsg. nach der Reduktion entspricht, zeigte bei 20,5° einen Widerstand von 125,8 Ohm, entsprechend 127 Ohm bei 20°. Aus der Übereinstimmung beider Befunde erhellt, daſs die Ggw. der Oxydationsprodd. das angewandte Verf. zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht ungünstig beeinfluſst. Allem Anschein nach ist nicht der Rohrzucker, sondern der entstehende Invertzucker das reduzierende Agens, und schon bei Beginn der Rk. ist von diesem genug vorhanden, um allen entwickelten O zu absorbieren. Es steht fernerhin fest, daſs am Ende der Rk. noch der gröſste Teil des Invertzuckers vorhanden ist. Betrachtet man die Rk. als solche erster Ordnung, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x),$$

wobei A der Menge des Fe^{III}-Salzes zu Anfang des Vers. u. x der Menge des reduzierten Salzes zur Zeit t entspricht. Dann wird für $x = o$ bei $t = o$:

$$K = \frac{I}{t} \text{ nat log } \frac{A}{A-x}.$$

Aus den Werten für K bei Lsgg.: 1. 100 g; A = 100; 2. 200 g; A = 995; 3. 300 g; A = 97,4 und 4. 400 g; A = 98 ergiebt sich, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit regelmäſsig von Anfang bis zu Ende wächst, die Geschwindigkeit also eine beschleunigte ist. Der Grund liegt in dem Anwachsen der freien H_2SO_4 mit fortschreitender Reduktion. Da die freie S. von der Reduktion des Fe^{III}-Salzes abhängt, so kann dieselbe durch x gemessen werden. Weiterhin zeigte sich, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Gehalt der Lsg. an Zucker ansteigt. Nimmt man den Zuckergehalt in irgend einem Vers. als praktisch konstant an, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = K(B + x)(A-x),$$

wobei B den Zuckergehalt ausdrückt. Durch Integrieren erhält man dann:

$$Kt = \frac{I}{A+B} \log \frac{B+x}{A-x} + \text{Konst.}$$

Wird $x = 0$ für $t = 0$, so ist:

$$Kt = \frac{I}{A+B} \log \frac{(B+x)A}{(A-x)B}.$$

Nimmt man der Einfachheit der Berechnung halber A u. B als gleich an, so wird:

$$K = \frac{I}{2At} \log \frac{A+x}{A-x}.$$

Bei den Lsgg. 2—4 (bei Lsg. 1 war die Rk. unvollständig) ergeben sich als Mittelwerte für die Geschwindigkeit:

0,0000146 0,0000225 0,0000291,

die zu einander fast scharf in dem Verhältnis 2 : 3 : 4 stehen und die völlige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der gel. Zuckermenge darthun. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 683—98. Sept. [7/7.] Chicago.) Hefelmann.

R. Schiff und **M. Betti**, *Kondensationen der Isoxazolone mit Aldehyden und Ketonen.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 206—15. — C. **97**. II. 200.) Fromm.

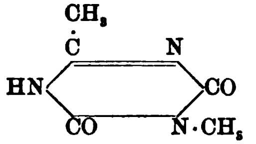
L. Vanino, *Über Acylsuperoxyde (3. Mitteilung über organische Superoxyde). Benzoylsuperoxyd* riecht nach Chlorkalk, ist l. in fast allen Mitteln, mit Wasserdampf etwas flüchtig, beständig gegen konz. HCl bei 120°, ebenso gegen HF, scheidet aus HBr und HJ Halogen aus, wird von Formaldehyd reduziert, detoniert beim Erhitzen mit KCN, ist auffallend beständig gegen Zink und HCl und gegen Natriumamalgam, zers. sich stürmisch mit konz. H_2SO_4 und bildet mit konz. HNO_3 am besten auf dem Wasserbade *Nitrobenzoylsuperoxyd*, weifse, prismatische Krystalle, F. 140—141°, neben Nitrobenzoësss. und Benzoës. Das Nitrobenzoylsuperoxyd wird von NH_3 in nitrobenzoësaures Ammon, von Phenylhydrazin in *nitrobenzoësaures Phenylhydrazin*, Nädelchen, F. 142—143°, l. in W., A., Ä., verwandelt.

Phtalylperoxyd reagiert heftig mit konz. H_2SO_4, liefert mit konz. HNO_3 nur Phtals., aber kein Nitrophtalylperoxyd u. ist beständig gegen konz. HCl. Demnach kann man wohl den Satz aufstellen, dafs die organischen Peroxyde im Gegensatz zu den anorganischen mit HCl nicht reagieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2003—5. 27/9. [9/8.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) Fromm.

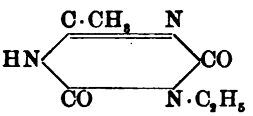
L. Pesci, *Über die Quecksilberverbindungen organischer Basen.* Die Abhandlung enthält, kurz zusammengefafst, die das obige Thema behandelnden Arbeiten des Vf.'s und seiner Schüler und zerfällt in folgende Kapitel: 1. Organische Quecksilberverbb. des Anilins (Pesci, Gaz. chim. ital. **22**. I. 373; **23**. II. 529; **27**. I. 567; C. **92**. II. 213; **94**. I. 501; **97**. II. 482). — 2. Organische Quecksilberverbb. des Methylanilins (Pesci, Gaz. chim. ital. **22**. II. 32; **23**. II. 529; C. **92**. II. 522; **94**. I. 501). — 3. Organische Quecksilberverbb. des Dimethylanilins (Pesci, Gaz. chim. ital. **23**. II. 521; C. **93**. II. 571). — 4. Organische Quecksilberverbb. des Äthylanilins (Ruspaggiari, Gaz. chim. ital. **23**. II. 544; C. **94**. I. 502). — 5. Organische Quecksilberverbb. des Diäthylanilins (Piccinini, Gaz. chim. ital. **23**. II. 534; C. **94**. I. 502). — 6. Organische Quecksilberverbb. des Benzylanilins (Prussia, Gaz. chim. ital. **27**. I. 14; C. **97**. I. 412). — 7. Organische Quecksilberverbb. des Acetanilids (Pesci, Gaz. chim. ital. **24**. II. 449; C. **95**. I. 334). — 8. Organische Quecksilberverbb. des Benzylamins (Pesci, Gaz. chim. ital. **26**. II. 54; C. **96**. II. 630). — 9. Quecksilberchinolinverbb. (Pesci, Gaz. chim. ital. **25**. I. 394; C. **95**. II. 225). — 10. Quecksilberpyridinverbb. (Pesci, Gaz. chim. ital. **25**. II. 423; C. **96**. I. 443). — 11. Quecksilber-α-pikolinverbb. (Garbarini, Gaz. chim. ital. **27**. I. 23; C. **97**. I. 418). — 12. Quecksilberpiperidinverbb. (Cerdelli, Gaz. chim. ital. **27**. I. 18; C. **97**. I. 420). — 13. Quecksilberharnstoff und dessen Salze (Ruspaggiari, Gaz. chim. ital. **27**. I. 1; C. **97**. I. 409). (Z. anorg. Ch. **15**. 208—33. 17/8. [3/7.] Parma. Univ.) Meyer.

Adriano Ostrogovich, *Über das Methyldioxytriazin.* (Zweite Mitteilung, vgl. Gaz. chim. ital. **25**. II. 442; Liebig's Ann. **288**. 318; C. **96**. I. 301.) Wie der Vf. früher gezeigt hat, entsteht das *Methyldioxytriazin* bei der Einw. von Harnstoff auf Acetylurethan. Feste Nebenprodd. sind hierbei *Acetylharnstoff* u. *Acetylbiuret*. Das Triazin und das Acetylbiuret können vom Harnstoff durch Überführung in ihre in k. A. wl. Alkaliverbb. und von einander durch die verschiedene Löslichkeit dieser Alkaliverbb. in sd. A. getrennt werden. Auch aus Acetylharnstoff und Urethan entstehen bei 180—185° das Methyldioxytriazin und Acetylbiuret neben Cyanurs. Die Annahme, dafs in beiden Fällen das Acetylbiuret das primäre Prod. sei, das durch Verlust von W. in das Triazin übergehe, wird durch den Vers. nicht bestätigt. Mit alkoh. KOH liefert das Acetylbiuret die Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2, KOH$, analog wird die entsprechende NaOH-Verb. bereitet, mit Natriumäthylat entsteht die Verb. $CH_3CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2, C_2H_5ONa$ in kleinen Nädelchen. — Durch Einw. von

I.



II.



Jodmethyl auf die Silberverb. des Methyldioxytriazins entsteht das *methylierte Methyldioxytriazin* (I.), welches mit 1 H_2O krystallisiert, kleine, weifse Krystalle bildet, sll. in W. und A., wl. in Essigester und unl. in Ä. ist, u. dessen Konstitution durch die B. von Methylamin bei seiner Spaltung durch KOH erwiesen wird. *Äthyliertes Methyldioxytriazin* (II.) analog bereitet, bildet kleine Krystalle und liefert bei der Spaltung mit KOH Äthylamin. — Der Vers., dem Acetylbiuret durch Acetylchlorid W. zu entziehen, liefert, wie oben bereits erwähnt, nicht Methyldioxytriazin; die Rk. verläuft vielmehr nach der Gleichung:

$$C_2H_4(COCH_3)N_3O_2 + 2CH_3COCl =$$
$$HCl + CO_2 + CH_3 \cdot COOH + C_3H(CH_3)_2 \cdot N_3O \cdot HCl$$

unter Bildung eines Chlorhydrats, aus welchem man durch Soda *Dimethyloxytriazin*, $C_5H_7N_3O + H_2O$, prismatische Krystalle, welche sich über 260° zers., gewinnt. Diese Base bildet ein Chloroplatinat, $(C_5H_7N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, ein Natriumsalz, $C_5H_6N_3O \cdot Na + 2H_2O$, u. ein Bariumsalz, $(C_5H_6N_3O)_2Ba + 7H_2O$. (L'Orosi **20**. 217—28. Juli. Florenz. Istit. di Studi. Super.) Fromm.

Gaetano Minunni, *Neue Untersuchungen über die Isomerien von Oxydationsprodukten der Hydrazone* (vgl. Minunni und Rap, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. I. 199; C. **96**. I. 1167). Wie Vf. früher nachgewiesen hat, entstehen aus dem Benzalphenylhydrazon durch Oxydationsmittel zwei isomere Prodd., deren eines durch Erhitzen in das andere umgewandelt werden kann. Durch die vorliegende Arbeit soll erwiesen werden, ob sich diese Erscheinung auch bei den Phenylhydrazonen anderer aromatischer Aldehyde verfolgen läfst. In der That können die Phenylhydrazone des m-Nitrobenzaldehyds, Anisaldehyds, Cuminaldehyds und des Furfurols durch Amylnitrit in äther. Lsg. stets in zwei Isomere analog jenen aus Benzalphenylhydrazon übergeführt werden. Eines dieser Isomeren wird stets mit dem Namen Hydrotetrazon bezeichnet, das andere heifst Dehydroverb. des betreffenden Phenylhydrazons. Alle diese Hydrotetrazone können durch die Wärme in isomere Verbb. umgelagert werden; die so entstehenden Umlagerungsprodd. sind in den Fällen des Benzalphenylhydrazons u. des Anisalphenylhydrazons identisch mit den oben erwähnten isomeren Dehydroverbb., in den Fällen des m-Nitrobenzalphenylhydrazons u. Cuminalphenylhydrazons

jedoch nicht, so dafs hier jeweils drei isomere Oxydationsprodd. bestehen. Die Konstitution der Isomeren soll erst später erörtert werden. Ob den Hydrotetrazonen die ihnen bisher zugeschriebene Formel $\begin{matrix} C_6H_5CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ zukommt, ist noch zweifelhaft. Solange die Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, kann auch eine rationelle Nomenklatur nicht eingeführt werden. Einstweilen sollen Hydrotetrazone diejenigen direkten Oxydationsprodd. genannt werden, welche weniger l. sind und durch Erhitzen umgelagert werden. Dehydroverbb. heifsen die anderen direkten Oxydationsprodd. Isodehydroverbb. werden diejenigen Prodd. genannt, welche lediglich aus den Hydrotetrazonen durch Erhitzen entstehen.

Wird m-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Amylnitrit in äther. Lsg. unter Rückflufs gekocht, so erhält man ein Gemenge zweier verschieden krystallisierender Verbb., welche mechanisch durch Aufschwemmen in Ä. getrennt werden können; *Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon*, $C_{26}H_{20}N_6O_4$, kanariengelbe Nädelchen aus Bzl., F. 148°, fast unl. in k. Eg. und k. A., l. in Chlf. und sd. Bzl., giebt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Lsg.; *Dehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon*, $C_{26}H_{20}N_6O_4$, gelbes Krystallpulver aus Bzl., F. 193—194°, swl. in sd. A. und Eg., wl. in Chlf., giebt mit konz. H_2SO_4 gleichfalls eine blaue Lsg. Wird das Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon auf 154° erwärmt, so verwandelt es sich in das isomere *Isodehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon*, Krystallpulver aus Bzl., F. 244—245°, welches sich mit konz. H_2SO_4 nicht mehr blau färbt. — Durch analoge Behandlung des Anisalphenylhydrazons erhält man: *Dianisaldiphenylhydrotetrazon (Di-p-methoxybenzaldiphenylhydrotetrazon)*, $C_{28}H_{26}N_4O_2$, Krystalle aus A.-Bzl., F. 152°, fast unl. in A. und Eg., l. in Chlf. und Bzl., welches mit konz. H_2SO_4 Blaufärbung giebt, und *Dehydroanisalphenylhydrazon*, perlmutterglänzende Blättchen aus A.-Bzl., wl. in A. und Eg., ll. in Bzl. und Chlf., F. 190°. Dieselbe Verb. F. 190° entsteht durch Erhitzen des entsprechenden Hydrotetrazons auf 147°. Analog entstehen aus Cuminalphenylhydrazon: *Dicuminaldiphenylhydrotetrazon*, $C_{32}H_{34}N_4$, kanariengelbe, abgeplattete Nadeln aus sd. Bzl., F. 156° (159,5 bis 160°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens), fast unl. in k. A. und Eg., wl. in k. Bzl. und Chlf., welches sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., und das isomere *Dehydrocuminalphenylhydrazon*, gelbes Krystallpulver aus Bzl.-A., F. 151,5 bis 152°, ll. in sd. Eg. und sd. A., ll. in k. Bzl., sll. in Chlf., welches sich mit konz. H_2SO_4 gleichfalls blau färbt. *Isodehydrocuminalphenylhydrazon*, $C_{32}H_{34}N_4$, weifses Pulver aus Bzl.-A., F. 215—219°, swl. in k. Eg., ll. in sd. Bzl., sll. in Chlf., giebt mit konz. H_2SO_4 Rotbraunfärbung u. entsteht aus Dicuminaldiphenylhydrotetrazon durch Erhitzen auf 165°. — Analog erhält man aus Furfuralphenylhydrazon: *Difurfuraldiphenylhydrotetrazon*, $C_{22}H_{18}N_4O_2$, gelbes Krystallpulver aus sd. Bzl., F. 135 bis 136°, wl. in A., Eg., Ä., ll. in sd. Bzl. und Chlf., neben dem isomeren *Dihydrofurfuralphenylhydrazon*, weifse Nadeln aus A.-Bzl., F. 155,5—156° oder 159—161°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, wl. in Eg., fast unl. in A., ll. in Bzl., sll. in Chlf. und Ä. Verss. zur Umlagerung des Difurfuraldiphenylhydrotetrazons in eine isomere Verb. durch Erhitzen waren bisher ohne Erfolg, weil die dabei entstehenden Prodd. nicht zu reinigen waren. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 215—35. 30/9. [April.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

Gaetano Minunni, *Über einige Derivate des α-Benzylphenylhydrazins.* Das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazons wird in alkoh. Lsg. mit Natriumacetat zusammengebracht, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat, welches das Acetat des Benzylphenylhydrazins enthält, zu Rkk. benutzt. Durch Einw. solcher alkoh. Lsgg. auf Aldehyde entstehen die folgenden Hydrazone. *Cuminalbenzylphenylhydrazon*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, fast weifse Nadeln aus sd. A., F. 89—90°, l. in Bzl. und Lg., sll. in Ä. und Chlf., unl. in W. *Anisal-*

benzylphenylhydrazon, $(CH_3O)C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, schwach gelbe Nadeln aus sd. A., F. 135—136°, unl. in W. und Lg., l. in Bzl., A. und Chlf., fast unl. in Ä. *m-Nitrobenzalbenzylphenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 140—141°, wl. in Bzl., Ä. und Lg., unl. in W., sll. in Eg. und Chlf. *Furfuralbenzylphenylhydrazon*, $C_4H_3O \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, gelbliche Nadeln aus A., F. 138°, wl. in Bzl., l. in Chlf., swl. in Ä., Eg. u. Lg. *o-Oxybenzalbenzylphenylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, weiſse Nadeln, F. 117,5°, unl. in W., swl. in Lg., l. in Bzl., wird durch sd. Essigsäureanhydrid in *Acetyl-o-oxybenzalbenzylphenylhydrazon*, $CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, weiſse, zentimeterlange Nadeln aus sd. A., F. 141,5—142°, übergeführt. — Benzonitril wirkt auf α-Benzylphenylhydrazin nicht ein, es können also Hydrazidine nach ENGELHARDT nicht dargestellt werden. — Auf Harnstoff wirkt α-Benzylphenylhydrazin bei 170° nicht unter Semicarbazidbildung. Bei dieser Rk. entsteht vielmehr merkwürdigerweise eine sauerstofffreie *Verbindung* $C_{29}H_{24}N_4$ in Nadeln, F. 108—109°, aus sd. A., über deren Konstitution und Entstehung weitere Arbeiten Klarheit bringen sollen. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 235—44. 30/9.* [Juni.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Gaetano Minunni, *Über die Konstitution des Dehydrobenzalphenylhydrazons und seine Umwandlung in Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* (vgl. Gaz. chim. ital. **26**. I. 441; C. **96**. I. 1167). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf *Dehydrobenzalphenylhydrazon* bei 95—97° entsteht eine Verb. F. 173°, welche durch Umkrystallisieren aus A. in eine isomere Verb., F. 186°, übergeht. Beide Verbb. haben die Zus. $C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$, beide sind verseifbar zu Benzoësäure und Dehydrobenzalphenylhydrazon. Vf. schlieſst hieraus, daſs ein Monobenzoylderivat des Dehydrobenzalphenylhydrazons vorliegt, daſs letztere Verb. nur eine Imidgruppe enthält, und ihr demnach die Formel I. zukommt. Dieser Schluſs wird bestätigt durch die B. eines analog verseifbaren Acetylderivates. Das isomere *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* enthält keine Imidogruppe mehr; denn es bildet weder Benzoyl-, noch Acetylverbb. Es soll daher der Formel II. entsprechen.

I.	II.
$C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot \dot{N} \cdot N : CH \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$

Mit der Formel I. des Dehydrobenzalphenylhydrazons steht die Thatsache, daſs diese Verb. eine Nitrosoverb. bilden kann, im Einklang. Die Nitrosoverb. wird indessen nicht in reinem Zustande isoliert. Bei der Darst. der Nitrosoverb. wird merkwürdigerweise das Dibenzalphenylhydrazon zum Teil in Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, aus dem es durch Einw. von Wärme entsteht, verwandelt. Die beiden Verbb. können also gegenseitig ineinander übergeführt werden. — Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Dehydrobenzalphenylhydrazon bei 92—95° entsteht *Monobenzoyldehydrobenzalphenylhydrazon*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad \dot{C}O \cdot C_6H_5 \end{array}$$

, welches aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol krystallisiert, bei 173° schm. und durch Krystallisation in die isomere Verb., F. 187—188°, umgelagert wird. Beide Verbb. können durch alkoh. KOH zu Dehydrobenzalphenylhydrazon und Benzoës. verseift werden. Durch Einwirkung sowohl von Essigsäureanhydrid, als auch von Acetylchlorid auf Dehydrobenzalphenylhydrazon erhält man nicht ohne Schwierigkeit *Monoacetyldehydrobenzalphenylhydrazon*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CN : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_5 \\ \qquad \dot{C}O \cdot CH_3 \end{array}$$

, prismatische Krystalle aus A., F. 124—125°, verseifbar unter

Rückbildung der Dehydroverb. — Unter 130° wirkt Essigsäureanhydrid auf Dibenzaldiphenylhydrotetrazon nicht ein, höher erhitzt, zers. sich die letztere Verb. unter Abspaltung von Stickstoff und B. teeriger Prodd. — Nach dem eben Erwähnten könnten den anderen vom Vf. beschriebenen Hydrotetrazonen und Dehydroverbb. analoge Formeln zukommen. Die betreffenden Substanzen sind indessen noch einzeln daraufhin zu prüfen, zumal, da manche der Hydrotetrazone sich in sogenannte Isodehydroverbb. umlagern, u. a priori nicht zu entscheiden ist, ob die sogen. Dehydroverbb. oder die Isodehydroverbb. dem Dehydrobenzalphenylhydrazon analog sind. Immerhin werden für die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Verbb. mit Reserve die folgenden Formeln aufgestellt:

$$\begin{matrix} NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon.

$$\begin{matrix} NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$$

Dehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon.

$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Dianisaldiphenylhydrotetrazon.

$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Dehydroanisalphenylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Dicuminaldiphenylhydrotetrazon.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \end{matrix}$$

Dehydrocuminalphenylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_4H_3O \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_4H_3O \cdot CH : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Difurfuraldiphenylhydrotetrazon.

$$\begin{matrix} C_4H_3O \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_4H_3O \end{matrix}$$

Dehydrofurfuralphenylhydrazon.

Den Isodehydroverbb., welche sich vom m-Nitrobenzalphenylhydrazon und Cuminalphenylhydrazon ableiten, könnten dann vielleicht die folgenden Formeln zukommen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_4NO_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_4NO_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \end{matrix}.$$

(Gaz. chim. ital. **27**. II. 244—62. 30/9. [Juni.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Gaetano Minunni, *Einw. von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus* R·CH:CH·CO·CH:CH·R. Zur Prüfung seiner früher (Gaz. chim. ital. **22**. II. 191; C. **92**. II. 906) entw. Ansichten über die Isomerien der Oxime hat Vf. die Unters. der in der Überschrift genannten Rk. unternommen u. veröffentlicht im Hinblick auf die neuen Arbeiten von A. CLAUS die bisher gewonnenen Resultate. — Läßt man Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. auf Dibenzalaceton, $C_6H_5CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, einwirken, so erhält man als Hauptprod. eine Verb. $C_{17}H_{15}NO$, Krystalle aus A., F. 142—144°, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien das Oxim jenes Ketons nicht sein kann und vielleicht der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5CH : CH \cdot \ddot{C} \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot C_6H_5 \\ N \text{——} O \end{matrix}$$

eines Dihydroisoxazols entspricht. Neben dieser Verb. entsteht eine zweite, alkalilösliche, aber sehr zersetzliche Verb., F. 164—165°, in sehr geringen Mengen, welche vielleicht das Oxim darstellt. Läßt man dieselbe Rk. in Ggw. von Natriumacetat verlaufen, so entsteht neben der Verb. F. 142° eine andere weniger in A. l., F. 200,5—202°, swl. in Alkalien, wohl nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{14}O + 2H_2NOH = C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Wirkt Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. auf Difurfuralaceton, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_3O$, in Ggw. von Natriumacetat, so entsteht die Verb. $(C_4H_3O \cdot CH : CH)_2C : NOH + H_2NOH$, Krystalle aus Eg. durch W., l. in Alkalien,

F. 162—164°. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 263—76. 30/9. [Juni.] Palermo. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Gaetano Minunni, *Einwirkung der Säurechloride auf Hydrotetrazone. I. Über die Konstitution des Dibenzaldiphenylhydrotetrazons und über seine Umwandlung in das Osazon des Benzils, F. 225°.* (Mit einer Tafel.) Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt ist, reagiert das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon nicht unter B. von Acidylverbb. mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid. Deshalb wurde dieser Verb. die Formel I. zugeschrieben. Sowohl dieses Hydrotetrazon, als auch das isomere Dehydrobenzalphenylhydrazon lieferte, wie bereits früher erwähnt ist, mit Benzoylchlorid eine *Verbindung* $(C_{14}H_{10}N)_x$, F. 211,5—212,5°, welche auch aus dem β-Benzilosazon, F. 225°, durch Behandlung mit Benzoylchlorid entsteht. Wie Vf. in der vorliegenden Arbeit zeigt, verläuft die Einw. von Benzoylchlorid auf Dibenzaldi-

I.	II.
$C_6H_5CH : N\cdot N\cdot C_6H_5$	$C_6H_5\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5$
$C_6H_5CH : N\cdot \dot{N}\cdot C_6H_5$	$C_6H_5\cdot \dot{C} : N\cdot NH\cdot C_6H_5$

phenylhydrotetrazon verschieden je nach der Temperatur. Bei der niedersten Temperatur wird das Hydrotetrazon I. in das Osazon des Benzils II. selbst umgelagert. Vf. macht auf die Mannigfaltigkeit dieser molekularen Umlagerungen zwischen Dehydrobenzalphenylhydrazon, Dibenzaldiphenylhydrotetrazon und dem Osazon des Benzils aufmerksam. Das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon I. ist ein Derivat des Tetrazons $NH_2\cdot NH\cdot NH\cdot NH_2$. Vf. will versuchen, die letztere Verb. selbst darzustellen. — Wird das Hydrotetrazon bei 80—85° in Benzoylchlorid gel. und die Lsg. sogleich wieder abgekühlt, so verwandelt es sich in das isomere Osazon II., welches durch F. und Überführung in Osotriazon identifiziert wird. Sowohl das Osazon II., als auch das Hydrotetrazon liefern bei 105—107° mit Benzoylchlorid die *Verbindung* $(C_{14}H_{10}N)_x$, F. 211,5—212,5°, perlmutterglänzende Blättchen aus Bzl.-A. — Wird das Hydrotetrazon bei 95—97° mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht die *Verbindung* $C_{28}H_{20}N_2O_3$, Krystalle aus Bzl., F. 183—187°. Wird diese Rk. endlich bei 90—95° vorgenommen, so bildet sich neben dem Osazon II und der Verb. F. 183—187° eine neue Verb., $C_{42}H_{34}N_4O_4$, in weißen Nadeln, F. 165—168°. Vf. diskutiert die Möglichkeit, daß die letzterwähnten Verbb. Prodd. seien, die aus Benzoylchlorid und den Spaltungsprodd. des Osazons entstehen, und verspricht weitere Verss. hierüber. Zum Schlusse illustriert Vf. die Beziehungen und gegenseitigen Umwandlungen der in dieser und den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Verbb. durch eine lithographierte Tafel. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 273—92. 30/9. [Juni.] Palermo. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

L. Balbiano, *Über die Konstitution der Camphersäure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1901—9. — C. **97**. II. 489.) FROMM.

A. Liebrecht, *Über Jodderivate von Eiweißkörpern (Caseïn).* Eiweißkörper, Albumosen und Peptone geben nach dem folgenden Verf. leicht Jodverbb. 80 g Caseïn und 20 g Jod werden gemischt und unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, das Endprod. mit alkoholfreiem Ä. im SOXHLET'schen App. extrahiert. So entsteht *Perjodcaseïn*, ein gelbes Pulver mit 17,8% Jod, sehr beständig gegen k. W., l. in sd. A., welches einen Teil seines Jods unter Entfärbung durch Alkalihyposulfite verliert und in *Jodcaseïn* übergeht, weißes, unl. Pulver mit 5,7% Jod, unverändert l. in Alkalien, phosphor- u. schwefelhaltig, unl. in Natriumsulfit. Wird Perjodcaseïn mit verd. H_2SO_4 zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (Verf. zur Darst. von Jodothyrin nach E. BAUMANN), so erhält man *Caseojodin*, ein rotbraunes Pulver mit 8,7% Jod, welches sich durch Lösen in verd. NaOH und Fällen mit SS., sowie durch Umlösen aus 70%igem A. in ein weißes Pulver verwandelt. Caseojodin giebt die

Biuretrk. und enthält das Jod ähnlich fest gebunden wie Jodothyrin. Caseojodin erweist sich als wirksames Mittel bei Strumen, kann aber bei thyreoidektomierten Hunden Tetanie und Tod nicht verhüten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1824—26. 27/9. [24/7.] Breslau. Chem. Lab. des physiolog. Inst.) FROMM.

F. Gowland Hopkins, *Untersuchung über die Einwirkung der Halogene auf Eiweifs.* (Vorläufige Mitteilung.) Verd. globulinfreie Lsgg. von Hühnereiweifs geben mit Cl und Br schon in der Kälte, mit Jod bei 40—45° Ndd. von konstantem Halogengehalt. Diese Ndd. lösen sich in Sodalsg. und können aus diesen Lsgg. durch SS. wieder gefällt werden. A. entzieht diesen Ndd. geringe Mengen von Verbb. mit höherem, aber konstantem Halogengehalt. Die Ndd. zeigen die Xanthoproteïnrk. und die Biuretrk. und enthalten Schwefel, reagieren aber weder mit MILLON's Reagens, noch mit Bleiacetatlsg. Die Halogene sind lose in den neuen Verbb. gebunden; die Chloroverbb. machen Jod aus Jodkalium frei. Der Gehalt an Cl, Br und J der einzelnen Verbb. und Ndd. entspricht dem Verhältnis der Atomgewichte der Halogene. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1860—62. 27/9. [21/7.] London. Wissenschaftl. Lab. von GUY's Hospital [Medical-School].) FROMM.

Physiologische Chemie.

F. H. Storer, *Beobachtungen über einige der chemischen Substanzen in den Stämmen der Bäume.* Im allgemeinen ist man der Ansicht, dafs das Reservematerial der Baumstämme, aus denen im Frühjahr der Zucker des Saftes entsteht, einzig oder vorzugsweise Stärke ist. Andere glauben, dafs es auch als Hemicellulose auftritt. Die Analysen des Vf.'s ergeben, dafs die Menge der in den Baumstämmen aufgespeicherten Stärke nicht so grofs ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dafs die Pentosane als ein Reservematerial der Baumstämme anzusehen sind. Die Menge der Pentosane wurde durch Dest. des Holzes mit Salzs., D. 1,06, Fällen und Wägen des Furfurols als Phenylhydrazinverb. bestimmt. Bei der grauen Birke (Betula populifolia nach AITON wurde an Pentosanen in Prozenten gefunden:

	Inneres Holz	Äufseres Holz	Rinde
Im Mai	39,23	36,10	30,82
Im Juli	30,52	34,67	21,07
Im Oktober	29,83	29,97	22,67

Die Stärke wurde nach Verzuckerung mit Diastase als Zucker bestimmt. Es wurden in dem bei 100° getrockneten Holze desselben Baumes in Prozenten gefunden:

	Inneres Holz	Äufseres Holz	Rinde
Im Mai	4,93	5,42	7,67
Im Juli	3,83	3,87	7,52
Im Oktober	3,75	3,51	4,24

Es ist bemerkenswert, dafs in der Rinde Stärke in höherem Grade als im Holze selbst angehäuft ist.

Bei der Bestimmung der Pentosane durch Erwärmen mit 2,5%iger und verdünnterer Salzs. und Bestimmung des Zuckers nach ALLIHN wurden wesentlich niedrigere Werte als nach der Furfurolmethode erhalten. Je verdünnter die Salzs. war, um so weniger Pentosane wurden gefunden. Der Rückstand gab dann bei der

Dest. mit Salzs. D. 1,06 noch reichlich Furfurol, so dafs also durch die Behandlung mit verd. Salzs. die Pentosane nicht völlig zersetzt waren. — An Holzgummi, nach LOEW's Methode dargestellt, wurden im Holze 13—14%, in der Rinde 6,8% gefunden; Cellulose, Rohfaser nach der WEENDE-Methode im Holze 52,5—55,2%. Diese Rohfaser enthält aber Pentosane, sie giebt bei der Dest. mit Salzs. Furfurol. Nach der Methode LANGE's wurden ähnliche Werte erhalten. Auch hier enthielt die „Cellulose" Pentosane, denn sie lieferte bei der Dest. mit Salzs. reichliche Mengen Furfurol. (Bulletin of the Bussey Institution **2**. 386. 408. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Friedrich Reinitzer, *Berichtigung zu der Grüss'schen Arbeit: „Über Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz.* Vf. weist darauf hin, dafs er in seiner Arbeit (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 175; C. **97**. I. 1242) über die chem. Zus. der Zellwand des Mehlkörpers der Gerste ebenfalls Mitteilung gemacht habe u. darin gezeigt hat, dafs die von GRÜSS s. Z. aufgestellte Behauptung, diese Zellwände seien aus Araban und Xylan aufgebaut, durchaus unbewiesen ist. GRÜSS suchte nun in seiner Arbeit seine Annahme zu rechtfertigen; die von diesem angeführten Gründe widerlegt Vf. U. a. habe er nicht behauptet, dafs die Hemicellulosen der Kleberzellen infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit verschiedene Zus. haben müssen, was GRÜSS anführt. Der Hinweis von GRÜSS, dafs zwei Hemicellulosen von gleicher chem. Zusammensetzung verschiedene Löslichkeit zeigen können, und auf die Analogie mit den beiden Mannosecellulosen des Dattelendosperms ist nicht zutreffend gewählt, da diese Körper auch chemisch isomer sein können. — Betreffs der Angreifbarkeit des Dattelendosperms durch Diastase bemerkt Vf., dafs er Diastaselsg. stets, auch wenn sie nicht mit Chlf. versetzt war, lackmusrötend fand. (Wchschr. Brauerei **14**. 486—87. 24/9. Bot. Lehrkenz. techn. Hochsch. Graz.) PROSKAUER.

J. Grüss, *Erwiderung auf vorstehende Arbeit.* Vf. verwahrt sich dagegen, die chem. Zus. der Zellwand als feststehend hingestelt zu haben; er bezeichne es nicht als möglich, sondern sogar wahrscheinlich, dafs Pentosane an der Zus. der Zellwand beteiligt seien. Läfst man nämlich Gerstenkörner von 5 täg. Keimen mehrere Wochen in W. liegen, dem Ä. als Antisepticum zugesetzt ist, so ist aus den Körnern die Stärke verschwunden. Die Kleberschicht umschliefst nun eine gummiartige M., welche sich mit Jod nicht mehr bläut u. zweifellos gröfstenteils die Zellwandreste darstellt. Biertreber verhalten sich ähnlich; aus ihnen erhielten TOLLENS und FLINT bis 30% Pentosan. Aus seinen Verss. hat Vf. nur geschlossen, dafs wenigstens zwei Kohlehydrate von verschiedener Löslichkeit vorhanden sind.

In zweiter Linie widerlegt Vf. die Auffassung, welche REINITZER aus seiner Arbeit betr. die Natur der Hemicellulosen herausliest. (Wchschr. Brauerei **14**. 487 bis 488. 24/9.) PROSKAUER.

William Küster, *Über ein Spaltungsprodukt des Gallenfarbstoffes, die Biliverdinsäure.* Um die Verwandtschaft zwischen Gallenfarbstoff und Hämatin zu erweisen, unterwirft Vf. den ersteren derselben Oxydation, die er früher auf das letztere angewendet hat. Bilirubin, in Alkali gel. und der Selbstoxydation überlassen, wird als Biliverdin durch verd. H_2SO_4 gefällt. Der Nd. wird in Eg.-Lsg. mit so viel Natriumdichromat versetzt, als sechs Atomen Sauerstoff auf ein Molekül $C_{16}H_{18}N_2O_4$ entspricht. Zur Beendigung der Rk. mufs auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dem von Eg. befreiten Prod. entzieht Ä. die Oxydationsprodd. Aus den letzteren kann durch abwechselnde Behandlung mit Ä. und Soda die *Biliverdinsäure*, $C_8H_9NO_4$, schwach gelbliche Nadeln aus Chlf. oder Essigester, F. 100—101°, isoliert werden. Die neue S. verhält sich gegen kaltes $^1/_5$-N.-Ammoniak wie eine einbasische S., bildet aber die sll. Silberverb. $C_8H_7Ag_2O_4N$. Die neue S. gehört zu den ungesättigten Verbb.; denn sie entfärbt Permanganat in der Kälte. Der Stickstoff der neuen Verb. wird

durch sd. NaOH nicht abgespalten und ist vielleicht in Form einer schwer verseifbaren Cyangruppe gebunden. Ist die Biliverdins. vielleicht das einzige Produkt der Oxydation, so dürfte diese nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{18}N_2O + 4O = 2C_8H_9NO_4$$

verlaufen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1831—35. 27/9. [17/7.] Tübingen. Physiol.-chem. Institut.) FROMM.

Frank D. Simons, *Einwirkung gewisser Körper auf die Verdauungsfermente.* Von zwölf Körpern, die Vf. untersuchte, verhinderten drei, nämlich Pikrinsäure, Tropäolin 000 und Metanilgelb deutlich die peptische Verdauung, weitere drei (Bismarckbraun, Zimmtessenz und Formol) die pankreatische Verdauung, zwei (Salicyls. u. Wintergrünöl) verzögerten zwar die peptische Verdauung teilweise, waren jedoch ohne störenden Einfluſs auf das Pankreasferment, u. vier (Pfefferminzöl, Chrysoidin, Safranin und Methylenblau wiesen keinerlei Einw. auf eines der beiden Fermente auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 744—54. Sept. [29/6.] Washington D. C. Columbian Univ.) HEFELMANN.

F. Röhmann, *Zur Kenntnis der bei der Trypsinverdauung aus dem Caseïn entstehenden Produkte I.* Die Verdauung des Caseïns durch Trypsin kann als Mittel zur Darstellung von *Leucin (α-Amidoisobutylessigsäure)* benutzt werden. Zu diesem Zwecke läſst man 500 g Nutrose (Caseïnnatrium) mit 25 g Soda und 5 l W., welche das Extrakt von 1500 g Pankreas enthalten, unter Zusatz von 50 ccm 10%ig. alkoh. Thymollsg. 8 Tage beim 35° stehen. Hierbei scheidet sich das *Tyrosin* meist ganz aus und kann in salzsauren *Tyrosinäthylester*, Nadeln aus A.-Ä. oder Essigester, F. 166°, ll. in W., übergeführt werden. Die von Tyrosin durch Leinwand abfiltrierte Fl. wird genau mit HCl neutralisiert, gekocht, filtriert u. eingeengt, wobei sich Rohleucin ausscheidet, das, abgepreſst, mit W., 75%ig. u. 94%ig. A. nacheinander gewaschen wird. Statt das Leucin, wie bisher üblich, über die Kupferverb. zu reinigen, zieht Vf. das folgende Verf. vor. Das Rohleucin wird in der berechneten Menge verd. HCl gel., die Lsg. in eine Kältemischung gestellt, die ausgeschiedene Krystallmasse auf gekühltem Trichter abgesaugt und auf Thontellern getrocknet. Das *HCl-Leucin*, $C_6H_{13}NO_2Cl$, kann durch Kochen mit 3—4% HCl enthaltendem A. in salzsauren *Leucinäthylester*, Prismen aus Lg. — Essigester, F. 134° $[\alpha]_D = +18,4°$, verwandelt werden. Wird Leucin oder dessen Ester auf etwa 200° erhitzt, so werden sie inaktiv. So dargestellter *inaktiver salzsaurer Leucinäthylester* schm. bei 112° und erweist sich identisch mit einem synthetisch dargestellten Prod. Aus Rohleucin erhält man durch Natriumnitrit u. verd. H_2SO_4 die *Leucinsäure* $C_6H_{12}O_3$ aus Ä. durch PAe., F. 78°, $[\alpha]_D = -7,6\%$; die entsprechende *inaktive Leucinsäure* aus inaktivem Leucin schm. bei 74°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1978—81. 27/9. [9/8.] Breslau. Chem. Lab. des physik. Inst.) FROMM.

D. Lo Monaco u. **G. Oddo**, *Physiologische Wirkung der Chlorhydrate von Dicamphanazin, Dicamphanhexanazin und Campheramin* (vergleiche Gaz. chim. ital. **27**. I. 169 und 172) *Dicamphanazin* veranlaſst bei Fröschen Paralyse, Verlust der Reflexe und Stillstehen des Athems, bei Meerschweinchen Schlafanfälle, später konvulsivische Zuckungen, endlich Tod, bei Kaninchen keinen Schlaf, wohl aber Konvulsionen bei Hunden Unruhe, starken Speichelfluſs und dann starke epilepsieartige Anfälle. *Dicamphanhexanazin wirkt* wie Dicamphanazin, nur müssen doppelte Dosen verwendet werden. Verfasser nehmen aus diesem Grunde an, daſs bei Verbindungen analoger Konstitution die physiologische Wirkung abnimmt mit der Zahl der in denselben enthaltenen Ringe. Die untersuchten Verbb. verhalten sich übrigens physiologisch nicht wesentlich anders als der Campher, aus dem sie abstammen. *Campheramin* wirkt auf Frösche weniger paralysierend als die

obigen Verbb., eine curareartige Wirkung, wie sie CLAISEN u. MANASSE beim Campheramin beobachtet haben, finden Vff. nicht. Mammiferen zeigen unter dem Einfluſs von Campheramin stärkere Konvulsionen, Speichelabsonderung und Unruhe. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 147—52. 5/9.) FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Popp, *Kritische Betrachtungen über Konservierungsmethoden und Färbung von Wurst- und Fleischwaren.* Vf. schlägt vor, bei den heutigen Markt- und Produktionsverhältnissen namentlich im Sommer den Gebrauch von Konservemitteln zur äuſseren Behandlung von Wild- und Fleischstücken als zulässig anzuerkennen. Als solche Mittel können Bors., Formol und ähnliche in geringerer Menge als gesundheitsschädlich nicht in Betracht kommende Körper angewandt werden, sofern der Gehalt der Fleischwaren an diesen Körpern eine noch festzusetzende Maximalgrenze nicht überschreitet. Für frische Wurstwaren will Vf. auſser Kochsalz (bis zu 3%) jedes Konservemittel verbieten, da diese wichtigen, oft täglich genossenen Volksnahrungsmittel in natürlicher, guter Beschaffenheit sich bei sachgemäſser Aufbewahrung genügend lange frisch erhalten, eine Zuführung fremder Stoffe demnach nicht berechtigt erscheint. Für Dauerwaren ist die Anwendung von Konservesalzen zu gestatten, jedoch darf die Menge derselben eine noch festzusetzende Maximalgrenze nicht überschreiten. Vf. empfiehlt, derartig behandelte Waren mit „durch Konservesalz haltbar gemacht" zu bezeichnen, also die Konservierung zu deklarieren. Ein allgemeines Verbot der Konservemittel in Fleischwaren würde groſse Industrien lahm legen, ohne den Konsumenten zu nützen.

Die Färbung der Fleischwaren wurde eingeführt, um die natürliche Verfärbung des Blutfarbstoffes zu verdecken und dem Fleisch das ansprechende, frische, rote Aussehen zu wahren. Betrug zu üben u. einer schlechten Ware den Schein besserer Beschaffenheit zu verleihen, ist die Färbung der Fleischware nicht geeignet. Sollte im einzelnen Falle eine dolose Täuschung beabsichtigt sein, so giebt es ja hinreichend Anhaltspunkte, in anderer Richtung festzustellen, ob gute oder minderwertige und gesundheitsschädliche Ware vorliegt. Vf. erklärt sich gegen das Verbot des Färbens. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 306—14. 8/9. [19/6.] Vortrag, gehalten auf d. Hauptvers. d. Verb. selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands. Leipzig.) HAEFCKE.

P. Hillmann, *Die Steigerung der Käseausbeute durch Verwendung löslicher Kalksalze.* Vf. stellte in seiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Labfermentes auf die Eiweiſsstoffe der Milch", den Satz auf: „Die Höhe der Paracaseïnausbeute ist abhängig von dem prozent. Gehalt der Milch an lösl. Kalksalzen, der mit hohem Gesamtkalkgehalt sowohl der Milch wie der Milchasche und mit hohem Säuregrade der Milch Hand in Hand zu gehen pflegt. Stärkere Verdünnungen der Milch mit W. wirken daher vermindernd, Zusätze von l. Kalksalzen dagegen vermehrend auf die Paracaseïnausbeute ein." Diese Ergebnisse veranlaſsten Vf., die Anwendung der Kalksalze (Chlorcalciumlsg.) bei der durch Labzusatz bewirkten Gerinnung der Milch für die Praxis der Käserei nutzbar zu machen. Verss., welche teils im Hinterthal (Salzburg) an Emmenthalerkäsen, teils in zwei Käsereien Mecklenburgs an Magerkäsen angestellt wurden, haben ergeben, daſs sich das Verf. auch ohne Bedenken für die Praxis verwenden läſst. Der Kalkzusatz erfolgte in der ersten Versuchsreihe jeden anderen Tag, um die Käseausbeute mit der der betreffenden Zwischentage vergleichen zu können. Der Zusatz an l. Kalksalzen vermag auf die Milch altmilchender Kühe günstiger als auf die Milch frischmilchender Kühe zu wirken, da der natürliche Gehalt an l. Kalksalzen bei den letzteren ein gröſserer ist als bei den ersteren. Neben den Verss. mit $CaCl_2$ wurden solche mit Monocalcium-

phosphat gemacht, welche gleichfalls eine Beeinflussung der Reifung nicht ergaben, wohl aber eine noch höhere Ausbeute an Paracaseïn. Vf. giebt folgende Anweisung für die Verwendung l. Kalksalze zur Steigerung der Käseausbeute aus der Milch: Von den ll. Kalksalzen löst man in W. u. giebt vor dem Labzusatz unter Umrühren die entsprechende Menge der Lsg. zur Milch. Die Menge, welche man pro 1 kg Milch zusetzt, richtet sich nach dem Gehalt des fraglichen Salzes an CaO. Es sollen auf 100 kg Milch 10—20 g CaO kommen. Durch den Salzzusatz wird die Gerinnung der Milch stark beschleunigt; man hebt diese Wirkung dadurch auf, daſs man entsprechend kleinere Labmengen verwendet. — Eine besondere Bedeutung hat diese Verwendung von l. Kalksalzen für die pasteurisierte Milch, welche bekanntlich an Gerinnungsfähigkeit eingebüſst hat. Vf. hat mehrere Laboratoriumsverss. ausgeführt, welche gezeigt haben, daſs nach einer 3—5 Min. andauernden Erhitzung von Milch auf 85—90° bei Zusatz von Kalksalzen diese Milch eine Gerinnung wie dieselbe kalksalzhaltige Milch, die nicht pasteurisiert worden war, aufwies. (Inaugur.-Dissert. Leipzig **1896**; Mitteil. d. landwirtsch. Instit. d. Univ. Leipzig **1897**; Milch-Ztg. **26**. 602—3. 18/9.) HAEFCKE.

Fälschungen, *die in Frankreich beobachtet wurden.* Vf. behandelt verschiedene richterliche Entscheidungen, die in Frankreich über gefälschten *Johannisbeersaft* gefällt worden sind. Mitunter wurde als solcher Saft bezeichnet, der wenig oder gar keinen Johannisbeersaft enthielt u. daher als gefälschtes Getränk richterlich aufgefaſst. (Rev. intern. falsific. **10**. 149.) PROSKAUER.

Balland, *Zusammensetzung der Kartoffeln.* In dem von PARMENTIER im Jahre 1789 veröffentlichten „Traité sur la culture et les usages de la Pomme de terre" werden zwölf verschiedene Kartoffelvarietäten erwähnt, heute sind mehr als 400 bekannt. Bei der Analyse der Hauptvarietäten wurden folgende Unterschiede erhalten:

		Wasser	N-haltige Substanzen	Fett
Im normalen Zustand	Minimum	66,10	1,43	0,04
	Maximum	80,60	2,81	0,14
Getrocknet	Minimum	—	5,98	0,18
	Maximum	—	13,24	0,56

		Zucker u. Stärke	Cellulose	Asche	Gewicht
Im normalen Zustand	Minimum	15,58	0,37	0,44	23 g
	Maximum	29,85	0,68	1,18	420 g
Getrocknet	Minimum	80,28	1,40	1,66	—
	Maximum	89,78	3,06	4,38	—

Der Wassergehalt ist von der Gröſse der Kartoffel u. der Varietät unabhängig. Er scheint eng verbunden mit der Natur des Bodens. So ergab ein und dieselbe Spezies, die Early rose, in der Bourgogne 80,50% H_2O, in der Bretagne 67,50%. In diesem Fall wurden im trockenen Zustand dieselben Mengen N-haltiger Substanzen erhalten. Aber das ist nicht immer der Fall, bei anderen Varietäten ergeben sich bei der Kultivierung in verschiedenen Ländern groſse Unterschiede. Aus folgender Zusammenstellung ergiebt sich, daſs die N-haltigen Substanzen bei weitem nicht gleichmäſsig in allen Varietäten verteilt sind:

	Wasser. Prozente	N-haltige Substanzen im normalen Zustand. Prozente	getrocknet. Prozente
Hollande de Pontoise	80,60	2,57	13,24
Hollande d'Auvergne.	77,90	1,83	8,28
Hollande du Gâtinais	73,60	1,78	6,78
Rosace d'Allemagne (Loiret)	79,10	2,12	10,16
Hâtive Saint-Jean du Gâtinais	66,10	2,81	8,28
Vitelotte du Gâtinais	77,90	1,66	7,52
Royale bleue (Nord)	72,80	2,25	8,28
Mille-yeux (Château-Thierry)	75,50	1,93	7,89
Early rose (Bourgogne)	80,50	1,46	7,52
Early rose (Bresse)	80,00	1,43	7,13
Early rose (Bretagne)	67,50	2,32	7,13
Magnum bonum (Bretagne)	73,10	1,82	6,75
Saucisse rouge (Nièvre)	76,90	1,56	6,75
Saucisse du Gâtinais.	73,60	1,58	5,98
Institut de Beauvais (Bresse)	72,70	1,63	5,98
Hâtive ronde du Gâtinais	75,40	1,85	7,52

Die Aschen enthalten gewöhnlich Spuren von Mn, der Gesamtsäuregehalt schwankt zwischen 0,072 und 0,250‰. — Die kleinen neuen Kartoffeln unterscheiden sich in ihrer Zus. nicht von den grofsen, vollkommen entwickelten. — Die äufsere Hülle der Kartoffeln macht 3% aus, sie enthält in trockenem Zustand 12,5% Cellulose = 2,85% im gewöhnlichen Zustand, also etwa 7-mal soviel, als die ganze Kartoffel. Gekochte Kartoffeln behalten ungefähr ihr Anfangsgewicht bei, gebackene Kartoffeln enthalten 38% H_2O und 7—9% Fett. In 3 kg rohen oder gekochten Kartoffeln, welche ungefähr 1200 g gebratenen und 700 g völlig getrockneten Kartoffeln entsprechen, sind ungefähr so viel N-haltige und Stärkesubstanzen enthalten, wie in 1 kg gewöhnlichem Weifsbrot. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 429—31. [6/9.*].) Hesse.

A. **Reinsch**, *Auszug aus dem Jahresberichte über die Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. in der Stadt Altona.* Nach einer Übersicht über die Thätigkeit des Altonaer Lebensmitteluntersuchungsamtes in der Zeit von 1889 bis 1897 geht Vf. auf die einzelnen Gegenstände über. — Butter. Vf. betrachtet 16% Wassergehalt als äufserste Grenze. — Konserven. 2 Proben Suppentabletten enthielten ranziges Fett; sie waren ungefähr 4 Jahre lang aufbewahrt gewesen. — Olivenöl. Eine Probe zeigte D^{15} 0,9187, Refraktion (25° C.) 65,0 und eine Jodzahl von 95,37. Das Öl gab die Baudouin'sche Rk. u. war mit Sesamöl vers. — Getrocknete Äpfel. Diese enthielten 2—7 mg Zink in 100 g Substanz. — Weiche Seife enthielt 6% Kartoffelstärke. — Schweineschmalz gab keinen Grund zum Verdacht. — Spirituosen. Jamaikarum war koupiert (41,9—44,6 Vol. % Alkohol). Cognacproben erwiesen sich als „Nordhäuserbranntwein". — Kinderspielzeug. Metallpfeifen waren aus Zinn hergestellt; vier Proben enthielten 82—84,5% Blei. — Thee. Eine Probe enthielt 13,21% Asche u. 7,24% Sand. Verfälschungen mit fremden Blättern konnte Vf. nicht beobachten. — Wurstwaren. Von 8 Proben waren zwei mit 3% Kartoffelstärke versetzt, eine andere künstlich gefärbt. — Andere Unterss., wie Margarine, Milch, Essig, Efsgeschirre, in denen sich mitunter 36—39% Blei vorfanden, Fruchtsäfte und Gewürze zeigten normale Beschaffenheit oder zeigten längst bekannte Abnormitäten. (Rev. intern. falsific. **10**. 145—48.) Proskauer.

A. **Lam**, *In Holland beobachtete Fälschungen. Bericht über die Nahrungsmittel-*

untersuchungen im II. Semester 1896. Während des genannten Zeitabschnittes wurden 947 Kaufläden visitiert und im ganzen 1395 Proben untersucht. Die Unterss. betreffen Milch, bei der vielfach die bekannten Verfälschungen oder Entwertungen konstatiert wurden. Pasteurisierte und sterilisierte Milch entsprach nicht immer den Anforderungen, die man in bakteriologischer Hinsicht an diese Präparate stellen mufs. — Buttermilch erwies sich in einzelnen Fällen als verdorben. Vf. verlangt von einer guten Buttermilch weniger als 15 Aciditätsgrade, mindestens 8°/₀ feste Stoffe, bezw. 7,5°/₀ fettfreien Trockenrückstand u. 2,5°/₀ Zucker. — Schweineschmalz war mit Cottonöl verfälscht; eine Probe enthielt 20°/₀ W. — Buttersorten ergaben vielfach sehr niedrige flüchtige Fettsäurezahlen. — Brot. In diesem fand Vf. mitunter Alaun; der Nachweis geschah mit Campechetinktur. Der Alaungehalt erreichte 85—200 mg pro kg Brotmasse. — Zucker. Die Unters. eines gefälschten Zuckers, dessen Normallsg. anfangs + 91,3° drehte, zeigte nach 30 Tagen eine Ablenkung des Lichtes um — 24,5°; der Grund hierfür war die Invertierung durch Mikroorganismen, welche nur in salzhaltigem Zucker gediehen u. hydrolytisch wirkten. Der Salzgehalt betrug 20,22°/₀ (aus Gips bestehend). Der betreffende Kaufmann hatte zur Mischung des Zuckers ein Präparat benutzt, welches als „Haverlandsch meel" in Holland feilgeboten wird. (Rev. intern. falsific. **10.** 149—54. Sept. und Okt. [Juli.] Rotterdam.) PROSKAUER.

A. Petermann, *In Ungarn beobachtete Fälschungen.* Vf., Direktor der agronom. Station zu Gembloux, macht in seinem Reisebericht darüber einige Mitteilungen. Die Unterss. werden in Budapest im städt. hygien. Inst. ausgeführt. Dieses hat sich nicht nur mit der Unters. von Nahrungsmitteln zu beschäftigen, sondern auch mit der Unters. von W. und sonstigen hygienischen Unterss. Die vom Vf. gemachten Mitteilungen sind einem Referate der Chem.-Ztg. entnommen, da er zugesteht, dafs er wegen Unkenntnis der ungarischen Sprache den Originalbericht nicht habe benutzen können.

Im Jahre 1894 wurden 3728, 1895 5004 Unterss. vorgenommen. Von Milch war mehr als die Hälfte der Proben entrahmt oder gewässert. 13 Butterproben bestanden nur aus Margarine, 11 waren mit Talg, Sesamöl und Farbstoff gefälscht. Olivenöl war vielfach mit Cotton- u. Sesamöl versetzt. — Zum Färben von Teigwaren wurden häufig Anilinfarben benutzt. (Rev. intern. falsific. **10.** 154—55.) PROSKAUER.

F. Schaffer, *In der Schweiz beobachtete Fälschungen. Bericht über die Untersuchung der Nahrungsmittel etc. während des Jahres 1896 im Kanton Bern.* Während der Berichtszeit betrug die Zahl der untersuchten Proben 1528, von denen 335 beanstandet werden mufsten. — Von 319 Milchproben zeigten 94 die bekannten Verfälschungen. Die vom Vf. beschriebene Caseïnbestimmung mittels Lab hat vielfach zur leichten Entdeckung von Verfälschungen beigetragen. Eine anormale Milch enthielt, bei einer D^{15}. 1,0305 u. einer Acidität (nach SOXHLET) von 3,5°, 0,095°/₀ P_2O_5, entsprechend einem auf die Milchasche bezogenen Gehalt von P_2O_5 von 13,58°/₀, während normale Milch 26,28°/₀ P_2O_5 liefert. — Butter. Das in Wien „Butterine" benannte Prod. kam als Butter in den Handel. Eine Probe Butter enthielt 41°/₀ W. — Schweineschmalz war mit Baumwollsamenöl vermischt; eine Probe enthielt 70°/₀ Sesamöl. — Fleisch und Fleischkonserven. Um in solchen Bors. nachzuweisen, werden sie vom Fett befreit, mit W. extrahiert, dem etwas HCl zugesetzt ist; die Lsg. wird dann mit Curcumapapier geprüft. — Backwaren. Zweimal traf Vf. Makaronis an, die mit Martiusgelb gefärbt waren. — Weine. Hierbei konnten die bekannten Manipulationen zur Verbesserung etc. konstatiert werden. Von Spanien eingeführter Rosinenmost erwies sich einmal mit Hilfe von SO_2 (389 mg im Liter) konserviert; ein anderes Mal wurde darin viel Salicyls. aufgefunden. — Pfeffer. In einer Probe konstatierte Vf. ca. 50°/₀ Weizenmehl. — Verschiedenes. Rha-

barberstiele, die zur Bereitung von Kompot dienen, ergaben bei der Analyse folgende Zus.:

	W.	Proteïn-substanz	Äther-extrakt	Zucker	Andere Kohlehydr.	S als $C_2H_2O_4$	Cellulose
Kleine Stiele .	93,81	0,49	0,55	0,06	3,35	0,48	0,57°/₀
Grofse „ . .	95,22	0,54	0,60	0,30	1,06	1,09	0,6 „

Die kleinen Stiele enthielten 0,69°/₀ Asche u. 2,81°/₀ in W. l. Stoffe, die grofsen 0,56°/₀, bezw. 3,34°/₀. Die S. der Rhabarberstiele besteht hauptsächlich aus Oxals. — Eigelb war mit Salicyls. konserviert. — Vf. erwähnt noch zweier Tinkturen zur Bekämpfung des Alkoholismus, die aus Brechweinstein, bezw. Aloeextrakt bestanden. (Rev. intern. falsific. **10.** 155—57.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. Magnier de la Source, *Welches ist die Reaktion des Filtrierpapiers?* Entsprechend einer früher gemachten Beobachtung von GANS (Z. angew. Ch. **1889.** 669; C. **90.** I. 359) konnte Verfasser konstatieren, dafs beim Gebrauch des für die Analyse bestimmten Filtrierpapiers zum Filtrieren einer sd. Weinsteinlsg. die Resultate der Bestimmung des letzteren zu hoch ausfielen. Vf. suchte die Gründe hierfür zu ermitteln u. prüfte deshalb auch die Rk. verschiedener Filtrierpapiersorten. Hierbei ergab es sich, dafs die einen sich wie eine S., andere dagegen wie eine Base verhielten. Letztere halten dann eine gewisse Quantität S. zurück, die sich nicht mehr durch Auswaschen entfernen läfst. Dafs sich, wie GANS meint, eine Verb. der Säure mit Cellulose bildet, hält Vf. für ausgeschlossen. Bei der Bestimmung des Weinsteins wird es sich empfehlen, mit sd. W. ausgewaschene Filter zu benutzen. (Rev. intern. falsific. **10.** 165.) PROSKAUER.

B. W. Kilgore, *Weitere Mitteilung über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammonmolybdatniederschlags mit Normalalkali.* Das Verf. des Laboratoriums des landwirtschaftlichen Ministeriums der Ver. Staaten hat in den letzten vier Jahren eine eingehende Nachprüfung durch zahlreiche Analytiker erfahren und sich dabei für die Zwecke der Düngerkontrolle durchaus bewährt. Vf. sucht die zuletzt erhobenen Einwände zu widerlegen. Der erste Einwand ging dahin, dafs das Verf. noch nicht genügend bei allen im Handel vorkommenden Düngemitteln ausprobiert worden sei, der zweite, von GLADDING gemachte Einwand bezieht sich auf dessen Beobachtung, dafs bei den Bestimmungen, wo Filtrationen nicht zu vermeiden seien, Fehler auftreten infolge der Unmöglichkeit, den Nd. von S. ganz zu befreien. Bei nachfolgender, von der Gesellschaft der amerikanischen Agrikulturchemiker zur Nachprüfung im laufenden Jahre empfohlenen Arbeitsweise wird bei ausreichender Genauigkeit ein zu langes Auswaschen vermieden: Man löst 2 g Substanz in HNO_3 und HCl, event. nach vorheriger Zers. der organischen Stoffe durch Veraschen, und füllt auf 200 ccm auf. Bei Prozentgehalten unter 5 nimmt man 40 ccm, bei Prozentgehalten zwischen 5 u. 20 nimmt man 20 ccm der Lsg. in Arbeit, fügt 5 ccm konz. HNO_3 hinzu, neutralisiert nahezu mit NH_3, erhitzt im Wasserbade auf 60—65°, fügt 50 ccm frisch filtrierte Mo-Lsg. für jedes $^1/_{10}$ g P_2O_5 hinzu und beläfst die Fl. 10 bis 15 Minuten im Wasserbade. Darauf dekantiert man die klare Fl. durch ein Filter, am besten durch ein HIRSCH-Rohr unter Verwendung der Saugpumpe, wäscht den gelben Nd. zweimal mit 60°/₀ig. HNO_3 (jedesmal 50 ccm), rührt den Nd. gut durch, läfst ihn vollständig absitzen, wäscht durch Dekantieren mit dem gleichen Volum 3°/₀ig. NH_4NO_3- oder KNO_3-Lsg. aus, spült den Nd. aufs Filter u. wäscht ihn dort fünf- oder sechsmal mit W., im ganzen 150—250 ccm, aus. Alsdann spült man den

Nd. in das Becherglas zurück, giebt einen Überschufs an N.-Alkali hinzu u. Phenolphtaleïn als Indikator u. titriert mit $N.-HNO_3$ zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 703—11. Sept. [17/6.].) Hefelmann.

Hundeshagen und **Philip**, *Wasserprober Securitas.* Der App. (Fig. 83) besteht aus einem Wandschränkchen, das in kompendiöser Form alle zur Kontrolle des Kesselwassers, bezw. gereinigten Wassers erforderlichen Utensilien und Lsgg., sowie eine genaue spezielle Anleitung enthält, so dafs der Kesselwärter eine fehlerhafte Beschaffenheit des Wassers schnell erkennen kann. Der Prober dient für alle Fälle, wo die Wassererweichung mit CaO und Na_2CO_3 oder NaOH, oder mit Na_2CO_3 und NaOH, oder mit einem der drei Fällungsmittel allein erfolgt. Im letzteren Falle ist der App. vereinfacht (kleineres Modell). *A* enthält Phenolphtaleïnlsg., *B* titrierte Oxalsäurelsg. (zugleich als Alkalitätsmesser und als Reagenz auf CaO_2; C. Na_2CO_3-Lsg.; D. NaOH-Lsg.; E. $CaCl_2$-Lsg. A. u. B. in Tropfgläsern, C, D u. E in Flaschen. Weiterhin enthält das Schränkchen: ein emailliertes Blechgefäfs zur Probeentnahme, eine Flasche zur Aufnahme des ev. filtrierten Wassers, ein paar Schüttelcylinder zur Anstellung der Rkk., mit je einer Marke für die Probefüllung (50 ccm) und einer zweiten Marke (entsprechend weiteren 10 ccm) zur Abmessung der Reagenzienzusätze; ferner ein paar Erlenmeyerkölbchen und Trichter nebst einer Schachtel Faltenfilter, ein Aräometer mit Marke für das äufserst zulässige Maximum, ein Kontrollbuch u. endlich eine Tabelle an der Innenfläche der Thür. — Die Stärke der titrierten Oxals. ist so gewählt, dafs der Verbrauch von 10 Tropfen auf 50 ccm W. 0,01% NaOH = 100 g pro Kubikzentimeter anzeigt, d. h. die äufserst zulässige Grenze. Das Maximum der Konz. ist bei dem Aräometer bei 2,5° Bé. verzeichnet, entsprechend einem Gehalt des Kesselwassers von 2,5% NaCl oder 2% Na_2SO_4. (Thonind.-Ztg. **21**. 964 bis 965. 19/9. Stuttgart. Öff. Lab. d. Vff.) Hefelmann.

Fig. 83.

L. Vanino, *Über das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsuperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaktion zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismut bei Gegenwart von Edelmetallen.* (Vorläufige Mitteilung). Von den durch unterphosphorige S. abgeschiedenen Elementen gehen Kupfer, Arsen, Antimon und Wismut durch Wasserstoffsuperoxyd wieder in Lsg. Silber, Gold, Ruthenium, Palladium, Osmium und Quecksilber dagegen nicht. Platin, Iridium und Rhodium werden durch unterphosphorige S. nicht abgeschieden. Dieses Verhalten kann z. B. benutzt werden, um Arsen, Antimon u. Wismut von Gold zu trennen. Alle 4 Elemente werden durch unterphosphorige S. aus ihrer Lsg. abgeschieden, aber nur die ersteren drei durch Wasserstoffsuperoxyd wieder gel. und können aus dieser Lsg. durch Erwärmen unter erneutem Zusatz von unterphosphoriger S. wieder ausgefällt werden. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2001—3. 27/9. [9/8.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. der Wissenschaften.) Fromm.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkaliacetaten. III. Kobalt und Mangan von Eisen.* (Forts. von S. 531.) Die Trennung des Kobalts vom Eisen ist nicht schwieriger als die des Nickels. In beiden Fällen ist die Trennung um so vollständiger, je geringer der Überschufs des Alkaliacetats ist. Im Filtrat bestimmt man das Kobalt durch Zusatz eines Überschusses von Cyankalium, bis das als Indikator angewandte Jodsilber gel. bleibt, und Zurückmessung des Überschusses mit Silberlsg. — Bei der Trennung des Mangans vom Eisen kann Natriumacetat ebenso gut angewendet werden wie Ammoniumacetat. In beiden Fällen sollte der Überschufs an Acetat nicht zu grofs sein, wiewohl bei der Trennung des Mangans ein grofser Überschufs von geringerer Bedeutung ist als bei der Trennung des Nickels und Kobalts. (Wird fortgesetzt.) (Chem. News **76**. 165—67. 1/10.) BODLÄNDER.

Alf. Riche, *Versuche über Legierungen von Kupfer u. Nickel* Anlafs zu diesen Verss. gaben die in den beiden französischen Kolonien Martinique und Réunion gebräuchlichen Kupfermünzen, die Legierungen von Kupfer und Nickel sind und 25, resp. 15 % Nickel enthalten. Vf. hat schon im Jahre 1873 eine elektrolytische Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung dieser beiden Metalle angegeben, doch schied sich dabei das Nickel manchmal schwärzlich u. sogar teilweise oxydiert ab. Vf. empfiehlt daher, folgendermafsen zu verfahren: Die Legierung wird mit möglichst wenig Salpeters. durch Erhitzen auf dem Sandbade aufgelöst, mehrmals unter Zusatz von Schwefels. zur Trockne eingedampft, das Kupfer darauf elektrolytisch niedergeschlagen u. nach dem Waschen mit destilliertem W. u. A. getrocknet u. gewogen. Zur Bestimmung des Nickels wird dann die Lsg. mit NH_3 übersättigt u. der Elektrolyse mit drei Elementen DANIELL unterworfen. Vf. weist zum Schlufs darauf hin, dafs auch mit einem Element BUNSEN oder DULAURIER und thermoelektrischen Säulen sich diese Bestimmungen von Kupfer u. Nickel ausführen lassen. (J. Pharm. Chim. **1897**. [6] **6**. 300—3. 1/10.) ROTH.

L. Vanino und **Treubert**, *Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.* Da die quantitative Bestimmung der Quecksilberoxydsalze durch phosphorige S. ein Stehenlassen von 12 Stunden erfordert, führen Vff. die käufliche, rascher wirkende unterphosphorige S. ein. Die unterphosphorige S. verwandelt die Quecksilberoxydsalze in Oxydulsalze, bei einem geringen Überschufs von S. aber weiter in metallisches Quecksilber. Diese letztere weitere Umwandlung kann man verhindern durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Man braucht 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf 10 ccm einer etwa 6%ig. Sublimatlsg., 30 ccm des Superoxyds auf ebensoviel einer Merkurinitratlsg. Der entstehende Nd. wird auf einem bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Filter gesammelt, getrocknet u. gewogen. Die Methode liefert zufriedenstellende Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1999—2003. 27/9. [9/8.] München. Chem. Lab. der k. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

O. Ducru, *Über die elektrolytische Trennung des Nickels und Kobalts vom Eisen. Anwendung zur Bestimmung des Nickels im Stahl.* Wird eine nickelhaltige Eisenlsg. mit überschüssigem NH_3 gefällt, so bleibt ein Teil des Ni in Lsg., während ein Teil mit dem Eisennd. ausgefällt wird. Elektrolysiert man aber diese Lsg. mit dem suspendierten Nd., so erhält man auf der Kathode das gesamte Ni. Es schlägt sich auch eine geringe Menge Fe nieder, dieselbe beträgt aber bei Ggw. von 400—500 mg Fe nur zwischen 1 und 2 mg. Bei genaueren Bestimmungen mufs eine Korrektion des niedergeschlagenen Metalles durch Lösen in HCl, Oxydation u. Fällen mit NH_3 erfolgen. Zur Ausführung der Operation wird die nickelhaltige Eisenlsg. mit überschüssiger H_2SO_4 zur Trockne verdampft, in möglichst wenig H_2O gel., mit 5—10 g Ammoniumsulfat versetzt und bis zur klaren Lsg. erhitzt. Diese Lsg. wird dann in den Tiegel des RICHE'schen App., in welchem sich 60—70 ccm konz. NH_3 be-

finden, gegeben. Als Stromquelle werden 2—3 Akkumulatoren benutzt u. der Strom zwischen 1,5 und 2,5 Amp. geregelt. In weniger als 4 Stdn. ist das gesamte Ni niedergeschlagen.

Vf. giebt in einer Tabelle die Resultate einer Reihe von Bestimmungen mit titrierten Lsgg., welche gut übereinstimmen, u. teilt dann noch folgende *Bestimmung von Nickel im Stahl* mit: 250—300 mg werden in Königswasser gel., mit 1 ccm H_2SO_4 versetzt u. bis zum Auftreten weifser Dämpfe zur Trockne verdampft. Dann wird die Operation in gleicher Weise vorgenommen, wie oben beschrieben. Die mit verschiedenen Stahlproben, welche einen Ni-Gehalt zwischen 1 und 50% hatten, vorgenommenen Analysen, deren Resultate in einer Tabelle mitgeteilt werden, ergeben, dafs in der industriellen Praxis die Korrektion nicht nötig ist. Rechnet man den gesamten Nd. als Ni, so erhält man Resultate, welche auf mehr als 0,5% genau sind. — Auch ist es unnötig, bei der Analyse Si und C abzuscheiden; die geringen Mengen Mn, P und Cr im Stahl hindern die Anwendung der Methode nicht. Man findet dann konstant Spuren von Mn mit dem Fe auf der Kathode. Letzteres findet sich auf der Kathode in zwei Zuständen vor. Beim Lösen des Nd. mit verd. w. HCl erhält man eine eisenhaltige Lsg., andererseits bleibt ein kleiner, schwarzer, in Königswasser l. Rückstand. Diese Lsg. zeigt auch die Rkk. der Eisensalze. — Bei Ggw. geringer Mengen Chroms. in der ammoniakal. Lsg. des Ni entsteht der elektrolytische Nd. des Metalls nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 436—39. [13/9.*].)
HESSE.

T. J. Baker, *Notizen über die Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten.* Der durch Fällung mit HCl erhaltene Nd. ist mit Kupfercyanür verunreinigt und deshalb nicht direkt wägbar. Schmilzt man ihn mit Soda und Salpeter, so bleiben oft kleine Silberkörner in der Schlacke. Am besten ist es, die Lsg. mit Salpeters. im geringen Überschufs zu kochen, den Nd. zu filtrieren, das Filter zu verbrennen, und die Asche mit dem Nd. mit Probierblei abzutreiben und den Silberregulus zu wägen. (Chem. News **76**. 167. 1/10. Birmingham.) BODLÄNDER.

M. Willenz, *Über die Bestimmung des Kupfers mittels Jod.* Das bekannte DE HAËN'sche Verf. ist in einigen Ländern, z. B. in den Vereinigten Staaten, offiziell eingeführt und wird vom Vf. warm empfohlen. Vor allem eignet sich dasselbe zur Analyse Cu-haltiger Pyrite und anderer Mineralien mit höchstens 6% Cu. — Bei Pyrit werden 10 g Substanz mit verd. H_2SO_4 (1 + 4 Vol. W.) angefeuchtet und mit 25—30 ccm HNO_3 (D. 1,4) oxydiert und die Lsg. zur vollständigen Umwandlung der Nitrate mit H_2SO_4 (3 ccm) gekocht. Man verd. auf $^1/_2$ l, filtriert, fällt in 100 ccm der Lsg. nach Zusatz von H_2SO_4 sd. h. mit konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg., Cu, Sn, As u. Sb aus, röstet den ausgewaschenen Sulfidnd. im Porzellantiegel ab, wobei sich alle Metalle aufser Cu, das als CuO und CuS zurückbleibt, verflüchtigen (Sn keinesfalls, Sb nur zum Teil. D. Ref.). Der Glührückstand wird in 100 ccm einer Mischung gleicher Teile W. u. HNO_3 (D. 1,4) gelöst, die nitrosen Dämpfe durch Sd. verjagt, die Lsg. zuerst mit NH_3, darauf mit 5—6 ccm konz. Essigs. übersättigt, mit 10 ccm KJ-Lsg. versetzt und nach zwei Minuten das ausgeschiedene J mittels $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert. — Selbst bei Ggw. grofser Mengen von As waren die Resultate sehr befriedigend. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 355—59. 23/9.) HEFELMANN.

O. Schrefeld, *Zur Bestimmung des Aschengehaltes der Rohzucker.* Zur Bestimmung der Sulfatasche der Rohzucker wird in den meisten Laboratorien die SCHEIBLER'sche Platinmuffel verwendet. Handelt es sich um die Bewältigung einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen, so hat man statt der kleinen Platinmuffeln solche von Chamotte eingeführt, die entsprechend gröfser sind. Zur Regulierung des Gasdruckes empfiehlt Vf. das von HUGO SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1885**. 2839) beschriebene Rheometer von GIROUD, mit dem es gelingt, vollständig unabhängig

von dem schwankenden Gasdruck eine bestimmte Temperatur für den Veraschungsofen einzustellen und dieselbe konstant zu erhalten. Die für die Veraschung des Rohzuckers geeignetste Temperatur bewegt sich innerhalb gewisser Grenzen, welche einerseits durch die Temperatur, bei welcher die Zerlegung des sauren Alkalisulfats vor sich geht, andererseits durch den F. der Zuckerasche bestimmt sind. Erstere muſs überschritten werden, damit sämtliches saure Sulfat in neutrales übergeführt wird; letzterer darf jedoch nicht ganz erreicht werden, damit infolge des Schmelzens der Zuckerasche und der damit verbundenen Übelstände keine unrichtigen Aschenzahlen erhalten werden. Vf. stellte durch Verss. fest, daſs die Temperatur unbedenklich bis auf 700° C. gesteigert werden kann. Zum Schluſs beschreibt Vf. eine von Issem-Berlin konstruierte kleinere Muffel, welche in sehr ausgiebiger Weise die Wärme der Heizflamme ausnutzt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 560—66.)

Haefcke.

Frank u. **Moerk**, *Farbreaktionen einiger synthetischer Arzneimittel.* Gesättigte Lsgg. von *Phenacetin*, *Methacetin*, *Lactophenin* oder eine 1%ige *Phenokolllösung*, mit so viel Bromwasser gemischt, daſs eine hellgelbe Fl. entsteht, werden bald farblos, dann rosenrot, zuletzt braun. — 0,01 g *Salophen* 1—2 Min. mit 5 ccm 15%ig. Pottaschelsg. gekocht und geschüttelt, wird grün, nach einigem Stehen gelb, rot oder violett; diese Farbe geht nach erneutem Umschütteln wieder in grün oder blau über. — Werden 0,01 g der folgenden Stoffe 1—2 Min. mit 5 ccm Pottaschelsg. gekocht, dann mit einem kleinen Stückchen Permanganat versetzt und wieder gekocht, so färben sich Salophen grünblau, Phenacetin, Methacetin, Laktophenin, *Acetanilid* und *Exalgin* werden gelb und etwas trübe. In k. W. rasch abgekühlt und mit Essigs. übersättigt, werden Salophen gelbrot, Phenacetin, Methacetin, Laktophenin u. Phenokoll purpurrot, Acetanilid gelb bis gelblichrot, Exalgin blaugrün. Letztere Färbung wird mit NH_3 violett. (Amer. J. Pharm. **1896**. Juli; Pharm. Centr.-H. **38**. 620 bis 621. 23/9.)

v. Soden.

Albert Brylinski, *Prüfung des Indigos.* Für die Praxis kommen nur die titrimetrischen Methoden in Betracht. Dieselben setzen durch Sulfonierung l. gemachten Indigo voraus. Die Sulfonierung ist zweckmäſsig so zu leiten, daſs Disulfosäure (Indigkarmin) entsteht. Man erhitze 1 g Indigo, 20 g Glaspulver u. 25 ccm Schwefels. von 66° Bé. 6 Stunden auf 100°. Wird zu hoch oder zu niedrig sulfoniert, so erhält man violette Lsgg., welche für kolorimetrische Bestimmungen völlig unbrauchbar sind und bei Titrationen den Farbenumschlag weniger scharf erkennen lassen. — Oxydationsmethoden. — Dieselben sind für Analysen von Handelsmustern zu verwerfen, da die im Indigo vorhandenen organischen Verunreinigungen gleichfalls reduzierend wirken und daher die Resultate zu hoch ausfallen. — Reduktionsmethoden. Bei diesen könnte die Anwesenheit von MnO_2 oder von Eisenverbb. störend wirken. Ersteres wird jedoch schon bei der Sulfonation zerstört, und der Einfluſs, den letztere unter Umständen auf das Resultat der Analyse ausüben können, ist bestimmbar und daher ausmerzbar. Es kommen zwei Reduktionsmethoden in Betracht, die Reduktion mit Calciumhydrosulfit und die von Engel (Bull. Soc. ind. Mulhouse **95**. 61.) vorgeschlagene vermittels Vanadinoxydulsulfat. Letzteres bildet eine lavendelblaue Lsg., das bei der Reduktion des Indigo entstehende schwefelsaure Vanadintrioxyd eine grünliche Lsg. Die Vanadinlsg. bereitet man folgendermaſsen. 10 g vanadins. Ammon werden in 100 g 66grädiger Schwefels. unter gelindem Erwärmen gel. und in 2 l W. von 50° gegossen. Dann wird mit 50 g Zinkstaub so lange geschüttelt, bis die rein blauviolette Farbe erscheint, filtriert und abkühlen gelassen. Da die Vanadinlsg. sich an der Luft wieder oxydiert, muſs das Abmessen der Lsg., sowie die Ausführung der Analyse unter Luftausschluſs geschehen, am besten in CO_2. Der Titer der Vanadinlsg. wird mit einer Lsg. von reinem Indigo bestimmt. Beim Ein-

fliefsen der Vanadinlsg. wird die Indigolsg. allmählich heller und zuletzt gelb. Die Übergangsfarbe ist ein grünliches Grau. Sind Eisensalze zugegen, so setzt man der Indigolsg. etwas schwefels. Vanadintrioxydlsg. zu. Dieses, das erste Oxydationsprodukt des schwefels. Vanadinoxyduls, hat die Eigenschaft, Ferrisalze zu reduzieren, ist dagegen ohne Einw. auf Indigo. Vf. giebt der Vanadinmethode den Vorzug vor der bekannten Hyposulfitmethode, weil die Vanadinlsg. haltbarer als die Hyposulfitlsg. ist, weil man in CO_2-Atmosphäre arbeiten kann, u. weil unter Anwendung der beschriebenen Modifikation auch bei Ggw. von Eisenverb. titriert werden kann. Aufserdem glaubt Vf., dafs bei der Hydrosulfitmethode die durch das Zusammentreffen der stark s. Indigolsg. mit der stark alkal. Hydrosulfitlsg. lokal auftretende Erwärmung zu Nebenrkk. führen kann. — Die bei der Bestimmung des Indigo auch übliche kolorimetrische Methode und die vergleichende Ausfärbung sind zwar schnell ausführbar, geben aber ziemlich ungenaue Resultate. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **67**. 331—45. Juli-August.) MUHLERT.

Wm. Bromwell und **Joseph L. Meyer**, *Die Temperaturerhöhung bei der Einwirkung von Brom auf Fette und Öle* ist eine verschiedene und kann mit zur Identifizierung etc. derselben benutzt werden. Bei ihren Verss. stellten Vff. das Reagensglas, in dem die Mischung vorgenommen wurde, in ein schichtenweise mit Magnesia usta und Baumwolle gefülltes Becherglas. Zur Vermeidung einer zu heftigen Rk. wurden Öl und Br mit Chlf. verd., ersteres im Verhältnis von 30 : 6, letzteres von 4 : 1 ccm. Beim Mischen von je 5 ccm der beiden, auf die gleiche Temperatur eingestellten Lsgg. wurden folgende Temperaturerhöhungen beobachtet; Mandelöl 20,25°, Leinöl 30—33°, Olivenöl 20—23°, Sesamöl 23—23,9°, Kakaoöl 8,75°, Butter 9,5°, Wallrat 22,1°. (Amer. J. Pharm. **1897**. 145; Pharm. Centr.-H. **38**. 604. 16/9.) v. SODEN.

A. Denaeyer, *Verhalten des Acetylens gegen Reagenzien*. Das aus Calciumcarbid dargestellte, H_2S und NH_3 enthaltende Acetylen liefs Vf. behufs Reinigung durch Sägespäne, welche mit $Ca(OH)_2$ u. einer gesättigten Lsg. von $FeSO_4$ getränkt waren, hindurchstreichen. Dieses reine Acetylen gab mit $HgCl_2$ weifsen, mit ammoniakal. Kupferchlorür braunen, mit Merkuronitrat schwarzen Nd. NESSLER's Reagens gab weifsen Nd., $AgNO_3$ ebenfalls (unl. in HNO_3, mit NH_3 gelb werdend, in NH_3 unl.). Goldchloridlsg. wurde reduziert, Kaliumpermanganat und Jodjodkaliumlsgg. wurden entfärbt. (J. Pharm. Anvers; Pharm. Centr.-H. **38**. 606. 16/9.) v. SODEN.

B. Sjollema, *Über den Nachweis von Kohlehydraten*. Hexosen u. Saccharosen unterscheiden sich nicht nur durch ihr Reduktionsvermögen gegen alkal. Kupferlsgg., sondern auch durch verschiedene Fällbarkeit mittels ammoniakal. Kupfersulfat-, resp. Kupferacetatlsg. Man stellt die Reagenzien so her, dafs man zu einer 10%ig. $CuSO_4$- und einer 5%ig. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gerade so viel Ammoniak hinzufügt, dafs die entstandenen Ndd. wieder gel. werden; ein Überschufs von NH_3 ist zu vermeiden; die Acetatlsg. ist mit wenig Essigs. zu versetzen; durch viel W. trüben sich die Lsgg., was bei den Fällungen zu beobachten ist. Bei der Rk. mufs ein Überschufs des Fällungsmittels vermieden werden, ebenso eine zu grofse Konzentration der Zuckerlsgg. In sehr verd. Lsg. tritt die Rk. bisweilen erst bei längerem Stehen ein. Die bis dahin untersuchten Zucker verhalten sich wie folgt:

	Rohrzucker	Glucose	Fruktose	Milchzucker	Galaktose
Kupfersulfat	kein Nd.	Nd.	kein Nd.	kein Nd.	geringer Nd.
Kupferacetat	kein Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.

Bei Milchzucker tritt der Nd. mit Acetatlsg. nur ein, wenn man dem Reagens noch etwas Essigs. zufügt; es wird dadurch aber weniger haltbar. — Mannose und Maltose sind noch nicht geprüft. (Chem.-Ztg. **21**. 739. 15/9. Landw. Versuchsstat. Groningen.) RASSOW.

J. E. de Vrij, *Chinologische Studien. 12. Einfache Reaktion auf Hydrochinin in Verbindung mit meiner Chromatprobe.* Bei Vornahme der Chromatprobe Vf.'s erhält man zuweilen, wenn man die Mutterlauge vom Chininchromat mit NaOH versetzt, nach längerem Stehen einen Nd. von Hydrochinin, jedoch nur dann, wenn das untersuchte Chinin mehr als ein Proz. Hydrochinin enthält. Eine schärfere Rk. auf Hydrochinin ist nach BEHRENS (Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbb., Heft III. 107) die Überführung in Hydrochininherapathit, welches aus charakteristischen, mkr. dichroïtischen Sternchen besteht. Man versetzt die kalt filtrierte Lsg. des bei der DE VRIJ'schen Probe erhaltenen Chininchromates mit etwas verd. H_2SO_4 in KJ. Der sich dabei auch bildende Chininheropathit ist amorph und daher vom Hydrochininheropathit leicht zu unterscheiden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 226—29. August.) MÜHLERT.

Brukner u. Jaensch, *Über Zuckernachweisung in der Pflanzenzelle.* Vff. unterzogen die gebräuchlichen Verfahren einer Nachprüfung und fanden dabei folgendes: 1. Rohrzucker soll durch Behandlung des frischen Gewebes mit h. FEHLING'scher Lsg. kenntlich werden, indem sich der Zellsaft im Gegensatz zu den Verbb. der Traubenzuckergruppe blau färbt. Thatsächlich wird diese Blaufärbung durch das Zusammentreffen von Kupferoxyd und Alkalien hervorgerufen. Der von SACHS und anderen beobachtete Wechsel der Farbenerscheinungen in den verschiedenen Gewebsschichten scheint nicht auf chemischen Vorgängen, sondern auf Verschiedenheiten der physikalischen Quellungsverhältnisse zu beruhen. — 2. Traubenzucker und andere reduzierende Kohlehydrate sollen bei gleicher Behandlung einen krystallinisch-körnigen Nd. von Kupferoxydul geben. Vff. stellten fest, daſs dieser Nd. sich nach längerem Stehen auch in der Kälte bildet; ferner, daſs die Oxydulkörner, gleichviel wie der Nd. entstanden, nicht krystallinisch, sondern amorph, und zwar anscheinend kugelförmig sind. Auſserdem fanden sie die Gröſse der Körner verschieden und abhängig von der Art und den Umständen der Ausfällung. Die gröſseren Körner, welche das Aussehen stacheliger, klettenartiger Klumpen haben, sind aus kleineren zusammengesetzt. Die Verteilung der Körner in der Zelle ist eine regelmäſsige; sie zeigen sich in gleichen Abständen im Innenraum und auſserdem als innerer Belag auf allen Wänden. Ihre Ausfällung scheint an einen geformten organischen Inhaltsbestandteil gebunden zu sein. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 757—58. Amsee und Charlottenburg.) HAEFCKE.

R. Ruggeri, *Über das Dulcin oder p-Phenetolcarbamid und über die Methode seiner Auffindung.* Nach einem längeren Referat über die Darst. u. die Geschichte des Dulcins (Sucrols) bespricht Vf. die vorhandenen Methoden zum Nachweis dieser Verb. und giebt, da er dieselben nicht für vollkommen ansieht, das folgende neue Verf.: Dulcin mit Silbernitrat oder Quecksilberchloridlsg. auf dem Wasserbade eingedampft, giebt eine Violettfärbung, welche bei 160° noch intensiver wird; behandelt man das Prod. warm mit A., so färbt sich derselbe intensiv weinrot. (Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 138—45. Mai. Rom.) FROMM.

Norman Leonard u. Harry M. Smith, *Über die indirekte (Tabarie'sche) Methode der Bestimmung des Alkohols.* Die Methode besteht darin, daſs man die D. der zu prüfenden Fl. bestimmt (*O*), dann den A. verdampft, den Rückstand auf das ursprüngliche Volum auffüllt, wiederum die D. bestimmt (*R*) und durch Division dieser beiden Zahlen einen Quotienten erhält, der gleich der D. (*D*) des wss.-alkoh.

Destillates ist, wenn man dieses auf das ursprüngliche Volum auffüllt: $D = O : R$. Blunt modifizierte diese „Divisionsformel" in der Weise, daſs er die D. des überdestillierten A. ermittelt durch Subtraktion der D. des Rückstandes von der um 1 vermehrten D. der ursprünglichen Fl.: $D = O - R + 1$. Vff. versuchten an empirisch hergestellten Lsgg. von Rohrzucker u. A. in W. festzustellen, welche Formel richtigere Resultate giebt. Sie fanden, daſs bei geringem Zuckergehalte (bis 10%) die nach der Divisionsformel gewonnenen Zahlen besser stimmen, dagegen bei höherem (ca. 25%) die nach der Subtraktionsformel erhaltenen. Bei der letzteren werden aber die errechneten DD. mit steigenden Alkoholmengen immer mehr zu klein. Eine einfache Beziehung zwischen den gefundenen Zahlen vermögen die Vff. nicht zu geben; sie kritisieren auch die von H. D. Richmond versuchte theoretische Begründung der Subtraktionsformel als ungenau. (Analyst **22**. 225—27. September. [2/6.*] London.)
Rassow.

Nicloux, *Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure*. Zu diesen Bestimmungen läſst sich das früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 455; C. **97**. I. 1257) beschriebene Verf. (vgl. auch Soc. de Biol. [10] **3**. 841 und J. Pharm. Chim. 1/5. 97.) anwenden. Diese zu bestimmenden Körper müssen indes, und das ist ein Nachteil des Verf.'s, wenn sie genau bestimmt werden sollen, allein in der zu untersuchenden Lsg. sein. Dagegen ist die Genauigkeit bei der Bestimmung kleiner Mengen gröſser, als bei irgend einer anderen Methode. Zu jedem Versuch nimmt man 5 ccm konz. H_2SO_4, welche eine Minute mit der zu untersuchenden Lsg. gekocht werden. Nach 5 Min. wird abgelesen. Die Titer der Dichromatlsgg. sind folgende:

Methylalkohol: eine Lsg. von 19 g Dichromat pro Liter. 2 ccm dieser Lsg. entsprechen 5 ccm einer Lsg. von 1 ccm A. pro Liter. Grad der Schätzung: Der Gehalt in Kubikzentimetern pro Liter wird bei einem Gehalt zwischen 0,5 u. 1 ccm A. auf ungefähr $^1/_{20}$ ccm ausgedrückt, darunter auf ungefähr $^1/_{50}$ ccm.

Formaldehyd: eine Lsg. von 17 g Dichromat pro Liter. 2 ccm dieser Lsg. entsprechen 5 ccm einer Lsg. von 1 g Formaldehyd pro Liter. Grad der Schätzung: Der Gehalt in Grammen pro Liter wird bei einem Gehalt von 0,5—1 g Aldehyd ausgedrückt auf ca. 0,05 g, darunter auf 0,025 g.

Ameisensäure: eine Lsg. von 11 g Dichromat pro Liter. 1 ccm dieser Lsg. entspricht 5 ccm einer Lsg. von 1 g Ameisens. in 1 l W. Grad der Schätzung: Der Gehalt in Grammen pro Liter wird zwischen 1 u. 2 g S. ausgedrückt auf ca. 0,1 g, darunter auf 0,05 g.

Vf. empfiehlt die Anwendung einer Reihe von Vergleichsröhren, welche mit titrierten Lsgg. dargestellt worden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 839—40. 5/9.)
Hesse.

B. Sjollema, *Die Untersuchung von pflanzlichen Futterstoffen*. Eine Zusammenstellung der für die verschiedenen Bestandteile pflanzlicher Futterstoffe gebräuchlichen Bestimmungsmethoden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 270—77. Sept.) Mühlert.

H. Wefers Bettink und **J. van Eijk**, *Untersuchung von Kakaopräparaten*. Erwähnenswert ist die Bestimmung von Theobromin. 10 g Kakao werden mit 150 ccm Schwefels. von 5% 20 Minuten gekocht, filtriert und mit heiſsem W. nachgewaschen. Dann wird noch warm mit Phosphormolybdäns. gefällt und nach 24 Stdn. filtriert. Das noch nasse Filter samt Nd. wird mit Barytwasser übergossen und das Filtrat bei Zimmertemperatur mit CO_2 gesättigt. Dann wird zur Trockne verdampft und der Rückstand im Soxhlet mit CHlf. extrahiert. Der CHlf.-Rückstand wird in Ammoniak gel., mit einer bekannten Menge Silbernitrat versetzt, und gekocht bis das NH_3 fast völlig verschwunden. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Theobrominsilber abfiltriert und im Filtrat der Überschuſs des Silbers bestimmt. Das an

Theobromin gebundene Silber, mit 1,66 multipliziert, ergiebt das vorhandene Theobromin. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 277—81. Sept.) MUHLERT.

S. Rideal und **C. G. Stewart**, *Über die Bestimmung von Proteïnsubstanzen durch Chlor*. Auch die zur Zeit beste Methode der Bestimmung von Gelatine im Fleischextrakt (durch Tannin) leidet an ziemlich großer Unsicherheit. Vff. haben gefunden, daſs Proteïnsubstanzen (von ihnen synoym mit *Albuminoiden* gebraucht) in wässeriger Lsg. quantitativ durch Chlor gefällt werden. Es entsteht ein zuerst schleimiger, dann pulveriger Nd., der sich bei 70—80° oder besser im Vakuum über Schwefels. ohne Zers. trocknen läſst (vgl. MULDER, Berz. Jahresb. d. Ch. **19**. 734). Er bildet dann ein schwach gelbes Pulver, das sich bei höherer Temperatur zers. u., aus verschiedenen Albuminoiden hergestellt, eine bemerkenswerte Gleichheit in den Eigenschaften zeigt (Stickstoffgehalt stets 13—14%). Zur Bestimmung von Gelatine in Fleischextrakten wendet man Lsgg. an, die nicht über 0,2% Albuminoide enthalten; das Gewicht des vakuumtrockenen Nd. multipliziert man mit 0,78 und erhält so Zahlen, die mit den besten nach anderen Methoden gewonnenen übereinstimmen. Die Basen, wie Kreatin etc., werden nicht gefällt. — Pepton wird zwar ebenfalls niedergeschlagen; der Faktor 0,78 trifft hier aber nicht zu; der Nd. hat auch andere Eigenschaften. — Brom giebt ebenfalls Fällungen mit Albuminoiden, diese sind noch nicht genauer untersucht; überschüssiges Brom läſst sich wohl in reinen Gelatinelsgg., nicht aber in Fleischextraktlsgg. durch Thiosulfat zurücktitrieren. — Vff. haben ferner gefunden, daſs eine reine frisch hergestellte Gelatinelsg. mit STUTZER'schem Reagens ($CuSO_4$ in Glycerin) einen Nd. giebt; sie schlieſsen daraus auf eine hydrolytische Zers. schon während der Bereitung der Gelatine. (Analyst **22**. 228—35. Septbr. [2/6.].) RASSOW.

G. Fabris, *Über die Bestimmung des Glycerins in süſsen Weinen*. Sowohl mit der offiziellen deutschen Methode, als auch mit dem Verf. von LECCO, als auch mit einem eigenen dem von LECCO ähnlichen Verf. erhält Vf. annähernd übereinstimmende und brauchbare Werte, vorausgesetzt, daſs gewisse Vorsichtsmaſsregeln, welche den Verlust von Glycerin vermeiden, beachtet werden. Der Wein darf nicht zu weit mit Kalk eingedampft werden (bis zur Konsistenz eines weichen Breies). Der in A. unl. Rückstand muſs mit A. gut, aber nicht zu lange ausgewaschen werden; die alkoh. Lsg. soll 200 ccm betragen. Die Dest. der alkoh. Fl. muſs mit Vorsicht ausgeführt werden. Übersteigt die Menge des gefundenen Glycerins 0,5%, so soll eine geringere Menge Wein zu einer neuen Bestimmung verwendet werden. (Ann. d. Lab. chim centr. delle Gabelle **3**. 225—39. Mai. Rom.) FROMM.

Frank. X. Moerk, *Analyse des Opiums*. Vf. schlägt folgendes Verf. zur Analyse des Opiums vor: Die gewogene Probe wird bei 80—85° etwa 12 Stdn. getrocknet und nachdem sie grob gepulvert u. sorgfältig durchmischt ist, zur Bestimmung ihres Gehaltes an Morphium entweder mit Kalkw. oder mit A. behandelt, während sich ein drittes Verf. auf ihre Verbrennung gründet. Vf. giebt genau die Mengenverhältnisse an, die vom Kalkw. zur Lsg. des Morphiums zu verwenden sind, empfiehlt zur Fällung dieser Lsg. den Zusatz von Ä., da das Morphium besonders bei Ggw. fremder organischer Substanzen weniger l. in mit Ä. gesättigtem W., als in reinem W. ist. (Amer. J. Pharm. **1897**. 343; Ann. de Chim. analyt. **1897**. August; J. Pharm. Chim. [6] **6**. 303—5. 1/10.) ROTH.

E. Riegler, *Neue gasvolumetrische Bestimmung des Traubenzuckers für klinische Untersuchungen*. Die Methode und der App. sind bereits (Apoth.-Ztg. **11**. 585 und **12**. 168; C. **96**. II. 602 u. **97**. I. 774) beschrieben und abgebildet. Die hierbei in Verwendung kommenden Lsgg. werden wie folgt dargestellt: Kupferlösung: 34,64 g krystallisiertes $CuSO_4$ auf $^1/_2$ l destilliertes W. auflösen. Seignettesalz-

lösung: 175 g Seignettesalz und 125 g KOH auf $^1/_2$ l destilliertes Wasser lösen. Phenylhydrazinlösung wird durch Erhitzen von 10 g reinem, krystallisiertem, salzsaurem Phenylhydrazin mit 100 ccm W. bis zur Lsg. und Filtrieren dargestellt. (Pharm. Centr.-H. **38**. 619—20. 23/9. Jassy.) v. SODEN.

N. J. Garfield, *Schnelle Bestimmung von Menthol im Oleum menthae piperitae.* 5 g Öl werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stde. am Rückflufskühler gekocht. Während dieser Zeit wird dasselbe Anhydrid mit N.-NaOH-Lsg. und Phenolphtaleïn titriert. Nach dem Erkalten spült man den Rückflufskühler mit etwas W. nach, giebt das Waschwasser zu der acetylierten Fl. und titriert ebenfalls mit N.-NaOH. Die Differenz beider Titrationen in Kubikzentimetern mit 0,156 multipliziert, giebt direkt den Mentholgehalt des Öles. (Pharm. Review **1897**. 135; Pharm. Centr.-H. **38**. 631. 23/9.) v. SODEN.

Geo. W. Rolfe und **W. A Faxon**, *Die genaue Bestimmung der Gesamtkohlehydrate in säurehydrolysierten Stärkeprodukten.* Innerhalb der Konzentrationen, welche den DD. 1,035—1,045 entsprechen, kann man den absoluten Einflufs des D. irgend eines säurehydrolysierten Stärkeprod. durch die Gleichung:

$$\Sigma = 0{,}004\,023 - 0{,}000\,001\,329\,(195 - [\alpha]_D)$$

berechnen, wenn das spezifische Drehungsvermögen (erhalten durch den Faktor 0,003 86) bekannt ist. Innerhalb obiger Konzentrationen erreichen die Fehler noch nicht 0,2%. Für Handelsglykosen genügt der als konstant angenommene Faktor 0,003 93 für die meisten Bestimmungen. — Der Einflufs fremder gelöster Stoffe ist zu berücksichtigen. Die Richtigkeit obiger Formel wurde durch direkte Bestimmung der Trockensubstanz in derlei Prodd. erbracht. Als App. diente ein Vakuum mit Dreiweghahn, der erstens zu dem Trockenbecher, zweitens zur Pumpe und drittens zu einem Ballon mit P_2O_5 führt. Der App. hat eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen von LOBRY DE BRUYN und VAN LAENT. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 698—703. Sept. [11/6.].) HEFELMANN.

Ch. Blarez, *Bestimmung des Ceresins im Bienenwachs.* Vf. modifiziert das BUCHNER'sche Verf. in der Weise, dafs er in einem „*Cerosinometer*" genannten App. von der Form eines Cylinders (11 mm innerem Durchmesser und 24—25 cm Länge), dessen unterer Teil zu einer Kugel von 47—48 ccm Inhalt aufgeblasen ist, 5 g Wachs auf ca. 100° erwärmt, 50 ccm alkoh. Kalilauge (20 g KHO in 60 ccm 90%ig. A.) zufügt, weiter erwärmt und das Vol. der dabei entstehenden öligen Schicht abmifst. Die am App. angebrachte Graduierung ist so gehalten, dafs $^1/_{10}$ ccm 0,08 g Ceresin entspricht. (Rev. intern. falsific. **10**. 161.) PROSKAUER.

Elly Bogdanow, *Neue Methode der Fettbestimmung in tierischen Substanzen. Vorläufige Mitteilung.* Vf. findet, dafs Fleisch, welches wochenlang mit Ä. extrahiert wird, nicht so viel ätherlösliche Substanzen abgiebt, als wenn es mit kochendem A. behandelt wird. So wurden durch sehr anhaltende Extraktion mit Ä allein in getrocknetem und pulverisiertem Fleische nur 6,65%, durch Extraktion mit A. und Ä. 11,49%, bezw. 12,8% ätherlösliche Substanzen erhalten. Hierbei wird der Rückstand des alkoh. Extraktes mit Ä. extrahiert und der Rückstand des Ätherextraktes in Rechnung gezogen. Der Rückstand der alkoh. Lsg. giebt die ätherlöslichen Stoffe sehr leicht an Ä. ab, so dafs ihre Schwerextrahierbarkeit durch Ä. nicht auf einer Schwerlöslichkeit in Ä. beruht, sondern dafs anzunehmen ist, dafs im Fleische ätherlösliche Substanzen mit in Ä schwer, in A. ll. eng gemischt sind. Auch in vegetabilischen Substanzen sind die ätherlöslichen Stoffe durch Ä allein nicht völlig extrahierbar. Vf. glaubt, dafs so die Verdauungsmethode DORMEYER's durch eine einfachere

ersetzt werden kann. (PFLÜGER's Ach. **68**. 431—33. Göttingen. Labor. v. Prof. LEHMANN a. d. landwirtschaftlichen Institut der Univ.) SIEGFRIED.

J. Bohne, *Über die Bedeutung der Retention von Chloriden im Organismus für die Entstehung urämischer und komatöser Zustände.* Nachdem von F. BLUMENTHAL, KÜLZ, FALCK, RICHET eine krampferregende Wirkung der Injektionen gröſserer Mengen Kochsalz beobachtet worden ist, hat Vf. den Einfluſs subcutan oder intraperitoneal injizierten Kochsalzes bei Mäusen untersucht. Bei 20 g Körpergewicht bewirkten schon Dosen von 0,05 klonische und tonische Zuckungen und comaähnliche Zustände, herabgesetzte Nervenerregbarkeit u. vor allem auch Beeinträchtigung der Atmung, manchmal den Tod. Ebenso wirkten bei Meerschweinchen 0,5 g subkutan injizierten Kochsalzes. — Vf. wollte ferner prüfen, ob bei urämischen und comatösen Zuständen eine Retention von Chloriden im Körper stattfindet. In einem Falle von Carcinoma vesicae seminalis, von chronischer Nephritis, von Debilitas cordis mit urämischen Symptomen war die Chlorausscheidung auffallend gering, dagegen normal in zwei Fällen akuter Nephritis, einem von Diphtherie mit Albuminurie, bei denen keine urämischen Symptome auftraten.

Durch frühere Untersucher ist gezeigt worden, daſs bei comatösen Zuständen das Blut nicht chlorreicher als normal ist. Sollen die comatösen Zustände durch eine Chlorretension bedingt sein, so müſsten die Chloride irgendwo im Körper aufgespeichert sein. Thatsächlich findet Vf. in der Leber einer an Coma carcinomatosum und der eines an Urämie Verstorbenen 0,23—0,28% Chlor, d. i. ungefähr der vierfache Gehalt vom normalen. Vf. nimmt an, daſs bei längerer Verminderung der Chlorausscheidung eine Chlorretension stattfindet, und daſs diese auf die Entstehung comatöser und urämischer Zustände von Einfluſs ist. (Fortschr. Medic. **1897**; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35**. 689—90. 2/10. Ref. A. LOEWY.) SIEGFRIED.

L. Briand, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure.* Dasselbe ist eine Modifikation des von MAGNIER DE LA SOURCE angegebenen (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 774; C. **96**. I. 13; II. 565), welche darin besteht, daſs nur Kaliumsulfat zum Ausfällen des Weinsteins benutzt und von einem vollständigen oder teilweisen Eindampfen des Weines Umgang genommen wird. Das Verf. ist folgendes: Zu 50 ccm filtrierten Weines fügt man einen Überschuſs von reinem, krystallisiertem Kaliumsulfat u. rührt lebhaft um. Nach zweitägigem Stehen an einem möglichst kühlen Orte wird filtriert und der Rückstand mit einer Mischung aus destilliertem W. und 15-grädigem A., welche mit Kaliumsulfat u. Weinstein gesättigt ist, sorgfältig ausgewaschen. Im übrigen wird in bekannter Weise verfahren. Zu dem erhaltenen Resultate sind 0,35 g Weinstein, welche die mittlere in einem gewöhnlichen Weine in Lsg. bleibende Menge darstellt, hinzuzufügen. Es ist selbstverständlich, daſs nach dem angegebenen Verf. nicht nur der Weinstein, sondern auch die freie Weins. erhalten wird, weil letztere durch Kaliumsulfat in Weinstein verwandelt wird. Die Resultate, welche der Vf. erhielt, stimmten mit denjenigen, die er nach den Methoden von BERTHELOT und FLEURIEU und von MAGNIER DE LA SOURCE bekam, gut überein. (Ann. de Chim. appl. **1897**. 321; Schweiz. Wchschr. Pharm. **35**. 452.) ARENDT.

Technische Chemie.

Paul Wagner, *Prüfungen alter Mörtel.* Vf. hat im Interesse der Arbeiten einer Kommission zur Auffindung von Prüfungsmethoden für den mörteltechnischen Wert der Puzzolane ältere und neuere Mörtel durch HUF auf den Gehalt an hydraulisch wirkenden Stoffen (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 etc.), sowie an CaO untersuchen lassen. Bei

den älteren Mörteln war anzunehmen, daſs dieselben entweder Kalk- oder Kalk-Traſsmörtel seien. Die Verwendung von hydraulischem Kalk ist bei diesen auszuschlieſsen, betrug doch der Höchstgehalt an Silikaten 26,25%. Als hydraulische Zuschläge sind in Italien Puzzolane, in Deutschland Traſs verwendet worden. Ein Teil der Mörtel aus der Römerzeit u. aus dem Mittelalter zeigte einen sehr hohen Gehalt an hydraulisch wirkenden Stoffen, andere wiederum aus den gleichen Zeiten weisen geringere Mengen an hydraulischen Zuschlägen auf, als heute bei Traſsmörteln (1 Vol. Traſs, 1 Vol. Kalkpulver, 6 Vol. Sand und Kies) üblich ist. (Thonind.-Ztg. **21.** 971—73. 22/9. Köln.) HEFELMANN.

J. Wiborgh, *Verfahren zur Bestimmung der Reduzierbarkeit der Eisenerze.* Da es bei der Beurteilung eines Eisenerzes von Wichtigkeit ist, den von der molekularen Beschaffenheit abhängigen Grad der Reduzierbarkeit zu kennen, hat Vf. einen Ofen konstruiert, der gestattet, Erzproben bei bestimmten Temperaturen der Wirkung von Generatorgas auszusetzen. Die Proben werden dann analysiert und aus den Werten für den Kohlenstoffgehalt (durch Dissociation des CO gebildet), für das Gesamteisen, für das metallische Eisen und für den Oxydationsgrad die Aufschlieſsbarkeit des Erzes bestimmt. (Nach Referat in Chem.-Ztg. **21.** 750—52. 18/9. Stockholm. Bergschule.) RASSOW.

Alexander Herzfeld, *Das Melasseentzuckerungsverfahren der Herren Dr. Hans Langen und Walter Feld mittels Bariumhydroxysulfids.* Nach diesem Verf. wird der Zucker der Melasse mittels eines wss. Auszuges aus rohem Schwefelbarium, erhalten durch Reduktion von Schwerspat oder Bariumsulfit, gefällt. Das Bariumsaccharat wird nach dem Auswaschen mit CO_2 (oder schwefliger S. oder Magnesiumsulfit) zerlegt und der erhaltene kohlensaure Baryt durch Behandlung mit SO_2 in schwefligsauren Baryt zurückverwandelt, welcher abermals zu Schwefelbarium reduziert wird. Die hierzu erforderliche SO_2 wird aus der Mutterlauge von Bariumsaccharat gewonnen, indem in dieselbe CO_2 eingeleitet wird. Hierdurch wird das darin enthaltene Bariumsulfhydrat unter B. von $BaCO_3$ u. Abspaltung von H_2S zerlegt, welch' letzterer durch Verbrennen die SO_2 liefert. In Formeln ausgedrückt, stellt sich dieser Kreisprozeſs also folgendermaſsen:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2.$$
$$BaS + H_2O = Ba{<}^{SH}_{OH}.$$
$$2Ba{<}^{SH}_{OH} + C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{22}O_{11}BaO + H_2O + Ba{<}^{SH}_{SH}.$$
$$Ba{<}^{SH}_{SH} + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2H_2S.$$
$$H_2S + 3O = SO_2 + H_2O.$$
$$SO_2 + BaCO_3 = BaSO_3 + CO_2.$$
$$BaSO_3 + 2C = BaS + CO_2 + CO.$$

Es sollen also theoretisch die benutzten Hilfsmaterialien stets wiedergewonnen werden. — Vf. besichtigte die Ausführung dieses Verf. in Euskirchen und bespricht in vorliegender Arbeit den Betrieb in seinen Einzelheiten eingehend: 1. Die Reduktion des Schwerspates u. des im Betrieb gewonnenen schwefligsauren Baryts zu Schwefelbarium. — 2. Das wss. Extrakt aus Schwefelbarium. — 3. Die Darst. und das Auswaschen des Bariumsaccharats. — 4. Die Zerlegung desselben. — 5. Die Verarbeitung der Mutterlaugen. — 6. Die Verkohlung der Restlaugen auf Pottasche. — 7. Ersatz der Schwefelverluste. — Vf. schlieſst seine Ausführungen damit, daſs seines Erachtens dem Erfolge in der Praxis chemische Hindernisse nicht mehr entgegenstehen. Die Rentabilität wird auſser von den noch nicht völlig übersichtlichen eigentlichen Betriebskosten in erster Linie von den Schwerspatpreisen abhängen, da vorläufig mit

ungefähr 22,5 % Schwerspatverlust auf Melassegewicht zu rechnen sein wird. Die Entfernung des Baryts aus den Zuckerprodd. gelingt vollständig. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 549—57. Berlin.) HAEFCKE.

H. Pellet, *Über die Löslichkeit des Kalkes in 10 %iger Zuckerlösung.* Eine Zuckerlsg. löst desto mehr Kalk, je konzentrierter sie ist. Bei höheren Temperaturen beobachtet man von den für verhältnismäſsig niedrige Temperaturen bekannten Verhältnissen wesentliche Abweichungen. Eine 10 %ige Zuckerlsg. löst bei Zugabe von 20 % Kalkmilch von 20° Bé. bei 23—25° C. 10 %; bei 40° C. nur noch 5,9 %; bei 60° C. nur noch 4,7 %; bei 75° endlich 4 %; über diese Temperatur hinaus scheint die Löslichkeit nicht mehr abzunehmen. Die Abnahme der Löslichkeit tritt nur ein, wenn ein Überschuſs von Kalk vorhanden ist; denn wenn man obige bei 25°, 40° etc. abfiltrierten Lsgg. auf 80° erwärmt, so tritt keine Ausscheidung von Kalkhydrat ein. Man muſs annehmen, daſs eine 10 %ige Zuckerlsg., welche 10—15 % ihres Zuckergehaltes an Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gel. enthält, beim Erhitzen auf 40, 50 oder 70° das Kalkhydrat u. nicht ein unl. Saccharat ausscheidet. Vf. fand diese Annahme bestätigt. Die obige Fl., welche fast zum Kochen erhitzt u. filtriert wurde, enthielt genau so viel Zucker, wie die bei gewöhnlicher Temperatur filtrierte. (Bull. de l'Association des Chimistes de sucrerie **1896**. 700; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 557—58.) HAEFCKE.

J. Weisberg, *Über die Löslichkeit des schwefligsauren u. schwefelsauren Baryts in Zuckerlösungen.* Im weiteren Verfolge seiner früheren hierher gehörigen Unterss. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1247—50; C. **97**. I. 221) hat Vf. auch die vorliegende Frage bearbeitet. Es wurde ein frisch bereitetes Bariumsulfit mit drei verschiedenen Lsgg.: reinem W., einer 10 %igen und einer 30 %igen Zuckerlsg. behandelt. Die Verss. ergaben, daſs das Bariumsulfit sowohl in W. als in Zuckerlsgg. in der Kälte wie in der Wärme nahezu unl. ist, und daſs das Bariumsulfat noch weniger lösl. ist. (Bullet. de l'Association de sucre et distill. **4**. 560; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 558—59.) HAEFCKE.

G. v. Kries, *Über die Ursachen des Auftretens von Oxalsäure in den geschiedenen Säften.* Nachdem RÜMPLER (Dtsch. Zuck.-Ind. **1897**. 678) nachgewiesen hat, daſs Zuckerlsgg., die mindestens 1 % CaO als Zuckerkalk enthalten, Calciumoxalat schon bei gewöhnlicher Temperatur lösen, erscheint seine Annahme berechtigt, daſs darin der Hauptgrund der Inkrustation der Verdampfapp. der Rohzuckerfabrikation liegt. Er bemerkt aber ausdrücklich, daſs wahrscheinlich dabei die den Zucker in den Säften begleitenden Salze auch eine Rolle spielen. Vf. prüfte nun auf Veranlassung HERZFELD's das Verhalten des Calciumoxalats gegen verd., kohlensaures Alkali enthaltende Zuckerlsgg. bei verschiedenen Temperaturen. Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, daſs zweifellos neben der RÜMPLER'schen Beobachtung, daſs die Oxals. durch Zuckerkalk in Lsg. gehalten werden kann, auch die Erklärung ihre volle Berechtigung behält, daſs die Oxals. durch das kohlensaure Kali in gut aussaturierten Säften in Lsg. gehalten oder durch Umsetzung aus dem Schlamme wieder ausgezogen worden ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 755—57.) HAEFCKE.

J. Behrens, *Die Reinhefe in der Weinbereitung.* (Schluſs zu S. 650.) In vorliegender Abhandlung referiert Vf. zunächst über die Arbeit von MÜLLER-THURGAU: „Züchtung von Heferassen für bestimmte Zwecke" (Jahresber. deutsch-schweiz. Vers.-Stat. in Wädensweil 1894/95) „mittels der Methode der Auslese". Dieses Verf. dient insbesondere zur Züchtung von Rotweinhefen, die dem hohen Gerbstoffgehalte des Rotweinmostes besser angepaſst wären, als die Weiſsweinhefen. In demselben Berichte ist auch die Frage in Angriff genommen, wie sich das Zusammenwirken der Reinhefe mit der Eigenhefe (also verschiedener Heferassen) gestaltet. Dabei zeigte

es sich, daſs beim Zusammenwirken zweier Rassen keineswegs eine einfache Summierung der Wirkungen stattfindet, welche jede Hefe für sich haben würde. Die gärschwächere Rasse wurde von der kräftigeren unterdrückt. Weiterhin wurde die schon früher konstatierte schädliche Wirkung des Sacch. apiculatus auf gärkräftigere Heferassen von neuem bestätigt, wobei sich noch herausstellte, daſs verschiedene Heferassen auch eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegenüber der Apiculatushefe besaſsen. Die Apiculatushefe erzeugt nämlich im Most viele flüchtige SS., welche die Gärung hemmen können und mit dem A. Ester bilden.

Vf. bespricht schlieſslich noch die Abgabe der Reinhefen seitens einzelner Institute an die Praxis und die Verss., den Most von wilden Hefen und Pilzkeimen zu befreien teils auf physikalischem Wege (Wärme), teils durch Verwendung entwicklungshemmender Stoffe. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. 486—91. 10/9. Karlsruhe.)

PROSKAUER.

P. Carles und **G. Nivière**, *Einfluſs der Farbstoffe auf die Vergärung stark gefärbter Rotweine.* Die Weinbereitung mit stark farbstoffhaltigen Traubensorten bietet mannigfache Schwierigkeiten. Vff. haben eine Reihe von Vergärungsverss. mit Abkochungen von Hollunder, dessen Farbstoff Ähnlichkeiten mit dem stark gefärbten Rotweine zeigt, mit weiſsem Most und mit stark gefärbten Mosten (JACQUEZ) gemacht unter Verwendung von Saccharomyces Pastorianus. Aus ihren Versuchen schlieſsen Vff., daſs die unvollständige Umwandlung des Zuckers in sehr stark gefärbten Mosten der Ggw. des Farbstoffs und nicht dem Säuregehalt zuzuschreiben ist. Denn Abkochungen von Hollunder geben, angesäuert oder nicht, das gleiche Resultat. Dieser Farbstoff, welcher mit den Gerbstoffen Ähnlichkeit zeigt, wirkt als Antiseptikum auf die Gärungsmikroorganismen. Ein Zusatz von Weins. beeinfluſst die Gärung gar nicht oder nur indirekt, indem sie die Fällung des auf die Fermente einwirkenden Farbstoffs verhindert. — Die Verss. sollen noch weiter fortgesetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 452—53. 20/7.].)

HESSE.

A. Bornträger u. **G. Paris**, *Analysen von Weinen aus Süditalien.* Über 100 Analysen in eine Tabelle zusammengefaſst. Bestimmt sind in allen Fällen A., Säure, Weinstein, Weinsäure, reduz. Zucker, Extrakt, Glycerin, Asche und Kaliumsulfat. Fast alle Weine entsprechen den Bestimmungen des deutschen Gesetzes. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 469—81. Januar. Portici. Technolog. Kabinett der k. höheren Ackerbauschule.)

FROMM.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Glas u. Thonwaren. **Theodor Küpper**, Styrum a. d. Ruhr, *Schwenkmaschine zur Herstellung von Glascylindern.* Mittels der Vorrichtung sollen die durch den Glasmacher mittels der Pfeife durch Schwenken u. Blasen hergestellten Glascylinder für Tafelglas auf rein mechanischem Wege fertig gemacht werden. (DRP. 92312. 3/5. 96.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Glastafeln, Walzen, Röhren und dergl.* (DRP. 92656. 5/2. 96.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Einrichtung zur Herstellung von Glastafeln, Walzen, Röhren und dergl.* (DRP. 92657. 22/5. 96.; — Zus.-Pat. zu 92656 5/2. 96.; vgl. vorstehend.)

Josef Neudecker, Hansdorf b. Pakosch, Posen, *Aus mehreren Ringkammern gebildetes Ofensystem.* (DRP. 92763. 24/5. 96.)

J. Fürbringer, Schirnding, Bayern, *Transportvorrichtung für das Brenngut in Brennöfen.* (DRP. 92 815. 27/6. 96.)

Otto Schaller, Saaz, Böhmen, *Kaolinfilter.* (DRP. 92 814. 25/6. 96.)

Erich Gasch, Golleschau, Österr. Schlesien, *Drei-Kammer-Schachtofen.* Dieser Drei-Kammer-Schachtofen ist dadurch gekennzeichnet, dafs doppelte Rutschflächen angeordnet sind. (Patentbl. **18.** 605. DRP. 92 817. 10/9. 96. — Zus.-Pat. zu 87 348. 10/2. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 735.)

Hermann Kropff, Lauterberg a. Harz, *Vorrichtung zur Verhinderung des Ansetzens von Gipsbrei an den Wandungen der Dunsthauben von Brennpfannen.* DRP. 93 005. 27/11. 96.)

Fette u. Ole. **The Fish Utilization Syndicate Limited**, London, *Apparat zur Abscheidung von Öl und Thran aus animalischen Substanzen.* In diesem App. (Kochkessel) werden die Fische mit W. etc. zerkocht, das Öl sammelt sich am oberen Teil des Kessels, die festen Teile werden mittels Schnecke u. Elevator herausgeschafft u. als Dünger verwendet, während das Öl kontinuirlich abgeleitet wird. (Patentbl. **18.** 560. DRP. 92 798. 11/7. 96.)

Emile Alphonse Ruch, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Glycerin.* Um die Färbungen des Glycerins, welche bei seiner Konzentration an freier Luft auftreten und deshalb die Verwendung der teuren Vakuumapp. notwendig machen, zu vermeiden, erfolgt die Konzentration des Glycerins aus den Glycerinlsgg. in Autoclaven bei einer Temperatur, bei welcher sich die Fettss. verflüchtigen, deren Entfernung aus dem Autoclaven in der Weise erfolgt, dafs man Dampf in das Gefäfs einleitet, welcher die Fettsäuredämpfe durch einen Hahn austreibt. (Patentbl. **18.** 484. DRP. 92 803. 5/8. 96.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Julius Quaglio**, Berlin, *Vorrichtung zum Einstampfen der Kohle zum Beschicken von Koksöfen.* (DRP. 92 081. 4/11. 96.)

George Webb junior und **Joseph William Kelly**, London, *Acetylengas-Erzeuger.* (DRP. 92 085. 9/10. 96.)

Edward Nicoll Dickerson, New-York und **Julius John Suckert**, Ridgewood, N.-J., V. St. A., *Verfahren zum Trocknen von Acetylengas.* Das wasserdampfhaltige Gas wird in einem besonderen Trockenapp. in Berührung mit Calciumcarbid gebracht, um dem Gase den Wasserdampf zu entziehen und diesen durch das infolge der Einw. des Dampfes auf das Carbid entstehende Acetylen zu ersetzen: (Patentbl. **18.** 506. DRP. 92 915. 19/3. 95.)

Desiderius Nagy, Budapest, *Verfahren zum Verkoken von Braunkohle.* Die mit geringen Mengen Calciumchlorid, kohlensaurem Magnesium und Bors. vermengte Braunkohle wird der trockenen Dest. unterworfen, wobei durch den im Verein mit den Thonerdeverbb. der Kohle sich bildenden glasartigen Flufs ein sehr fester Koks gewonnen wird. (Patentbl. **18.** 558. DRP. 93 222. 9/10. 96.)

Wilhelm Schroers jr., Leipzig-Eutritzsch, *Acetylengaserzeuger mit einer Konusmühle im unteren Teile des Carbidbehälters.* (DRP. 93 225. 17/10. 96.)

Adam Roedel, Worms a. Rh., *Verfahren zum Entfernen des Graphits aus Gasretorten.* Das Verf., welches das Ziel verfolgt, nicht nur den Graphit aus den Gasretorten leicht entfernen zu können, sondern ihn so loszulösen, dafs er in grofsen Stücken von den Wandungen der Retorte abspringt, besteht darin, dafs man kalte Luft durch eine mit beständiger Wasserkühlung versehene Röhre bis in den hinteren Teil der Retorte einführt, den heifsen Graphit bestreichen läfst und dann durch ein Steigrohr ableitet. Die Folge hiervon ist, dafs, da der Graphit stark auf der Oberfläche abgekühlt wird, während er auf der unteren Fläche, mit der er an der Retortenwandung anliegt, noch eine hohe Temperatur hat, sich ungleichmäfsig zusammenzieht, Risse bekommt und abspringt, und zwar in verschieden grofsen Stücken. Hierauf kann man den abgesprungenen Graphit leicht aus der Retorte entfernen. (Patentbl. **18.** 577. DRP. 93 313. 17/10. 96.)

Nahrungsmittel. **Paul Reufs**, Artern, *Apparat zum Erhitzen und Dämpfen von landwirtschaftlichen Produkten, insbesondere von Viehfutter.* (DRP. 92807. 28/11. 95.)

C. Knoch, Lüneburg, *Verfahren zum Eindampfen, resp. zum Trocknen von Milch.* Um Milch ohne Veränderung ihrer Wasserlöslichkeit einzudampfen, müssen folgende drei Momente gleichzeitig beobachtet werden: 1. Kontinuierliche Eindampfung im Vakuum. 2. Ausbreitung des einzudampfenden Gutes, solange es flüssig ist, in dünnster Schicht auf den Heizflächen. 3. Anwendung von Heizmitteln, deren Temperatur 70° nicht übersteigt. Die Milch wird zu diesem Zwecke mittels Hohlkörper, welche in einem evakuierten Raume angeordnet sind und durch unter Vakuum stehenden Dampf oder ein anderes, die Temperatur von 70° C. nicht übersteigendes Heizmittel beheizt sind, in dünner Schicht ausgebreitet, eingedampft und das dabei erhaltene Verdampfungsprodukt von den Hohlkörpern kontinuierlich entfernt. Als Hohlkörper werden zweckmäfsig Trockentrommeln benutzt, welche sich mit der Milch benetzen und das auf ihnen getrocknete Gut abzustreifen gestatten. (Patentbl. **18.** 529. DRP. 92710. 4/7. 94.)

Dresdener Molkerei Gebr. Pfund, Dresden, *Verfahren zur Herstellung einer in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch entsprechennen Nahrung.* Das mit dem Milchzucker zu verreibende Eiweifs, welches nach Patent 85571 zur Herstellung einer in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch entsprechenden Nahrung verwendet wird, kann auch durch Eidotter oder durch ein Gemisch von Eiweifs und Eidotter in angemessenem Mengenverhältnis ersetzt werden. Der Brei aus Dotter und Milchzucker resp. aus Eiereiweifs, Dotter und Milchzucker kann auf dem durch das erste Zusatzpatent vorgeschriebenen Wege eingetrocknet, in diesem Zustand keimfrei aufbewahrt und der Trinkportion beigemischt werden. (Patentbl. **18.** 551. DRP. 93002. 24/7. 96. — 2. Zus.-Pat. zu 85571. 26/3. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 375 u. 1. Zusatzpat. 90910.)

Valdemar Henriques, Kopenhagen, *Vorrichtung zur Regelung der Temperatur in Pasteurisierapparaten.* (DRP. 93003. 5/9. 96.)

Emma Plath, Lübeck, *Entschuppen von Fischen in rotierenden Trommeln.* Die Fische werden im angefeuchteten Zustande in geeignete Behälter, und zwar zweckmäfsig in mit Längsspalten versehene, in Kästen eingesetzte Trommeln gebracht, welche man in Umdrehung versetzt. Die Fische werden in diesen Behältern unter einem von ihrem Eigengewicht abhängigen Druck an einander gerieben und hierdurch von den Schuppen befreit. (Patentbl. **18.** 583. DRP. 93119. 20/12. 96.)

Evan Roberts Down, Station Yard, Gillingham, County of Dorset, England, *Verfahren zum Einpökeln von Fleisch.* Das Verfahren ist zum Einpökeln ganzer Schweinehälften, Speckseiten, Schinken, Rindfleischstücke u. s. w. bestimmt und wird in der Weise ausgeführt, dafs man in die dickeren Teile des zu pökelnden Gutes Salzlake einspritzt, dann aus dem Gut die Luft heraussaugt und schliefslich auf das Gut Pökel unter atmosphärischem oder höherem Druck einwirken läfst. (Patentbl. **18.** 492. DRP. 92541. 28/6. 96.)

Frederic George Morris Brittin und **Benjamin Walter Glafs**, Christchurch, New-Sealand, *Verfahren und Werkzeug zum Gefrierenlassen von Fleisch.* Eine hohle Klinge, welche in der Längsrichtung durch eine Scheidewand in mit einander kommunizierende Abteilungen geteilt ist, wird in das Fleisch eingeführt. Sodann läfst man durch diese Klinge ein Gefriermittel von zweckmäfsiger Temperatur hindurchfliefsen, wodurch das das Werkzeug umgebende Fleisch unter der Kältewirkung erstarrt. (Patentbl. **18.** 600. DRP. 93227. 10/1. 97.)

Wilhelm Gaedke, Hamburg-Eppendorf, *Verfahren zum Aufschliefsen von gerösteten Kakaobohnen durch Wasser und Wärme.* Das durch das Patent Nr. 90664 geschützte Verf. wird in der Weise ausgeführt, dafs die fertig gerösteten und enthülsten Kakaobohnen vor dem Mahlen mit W., ohne Zusatz von Alkalien, durchfeuchtet und darauf bei Temperaturen unter 100° getrocknet werden. (Patentbl. **18.** 583. DRP. 93394. 17/1. 95. — Zus.-Pat. zu 90664. 19/4. 1894; vgl. C. **97.** I. 1111.)

Kasseler Haferkakaofabrik, Hausen & Co., *Entfetten von Haferkakao durch Extraktion des in gekochtes Stanniol verpackten Materials.* Der mit Hafermehl gemischte Kakao wird nach seiner Formung, Pressung und Umhüllung mit gelochtem Stanniol mittels Äthers oder dergl. entfettet. Man gewinnt auf diese Weise ein stark entfettetes, in der genannten Verpackung direkt handelsfähiges Produkt. (Patentbl. **18.** 600. DRP. 93500. 28/6. 96.)

A. Oetker, Bielefeld, *Verfahren zur Herstellung von Marzipan aus bitteren Mandeln.* Die gebrühten, entschälten, gewaschenen und zerriebenen Mandeln läſst man so lange liegen, bis die Zersetzung des Amygdalins stattgefunden hat, und röstet die M. dann vor dem Zusatz des Zuckers bis zur vollständigen Entfernung der flüchtigen Zersetzungsprodukte des Amygdalins. (Patentbl. **18.** 600. DRP. 93544. 28/3. 96.)

Gärungsgewerbe. **A. Zinnemann**, Einbeck, *Vorrichtung zum Festhalten der Korke beim Pasteurisieren von Bier und dergl.* (DRP. 92307. 5/9. 96.; Zus. Pat. zu 87782. 30/10. 95. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 737.)

Wilhelm Adam in Rittergut Thallwitz b. Wurzen i. S., *Apparat zum Entschalen und Reinigen von Maische.* (DRP. 92534. 27/5. 96.)

W. Rayd, Stuttgart, *Sättigungsapparat mit Filter.* Der Sättigungsapparat ist an das darüber befindliche Filter derart angeschlossen, daſs der Ablauf des Filters selbstthätig den Zulauf der zu sättigenden Flüssigkeit zum Sättigungsapparat regelt. (Patentbl. **18.** 573. DRP. 92792. 29/12. 95.)

Pierre Grosfils, Brüssel, *Verfahren und Apparat zum Erhitzen und Aufschlieſsen von Getreidekörnern unter Anwendung von Sand.* Das Aufschlieſsen der Getreidekörner geschieht durch Sand, welchen man durch überhitzten Wasserdampf beständig erhitzt und dann durch die in einem rotierenden, gelochten Cylinder befindlichen Körner hindurchfallen läſst. Der Apparat hierzu besteht aus einem äuſseren, festliegenden Cylinder, welcher den zu erhitzenden Sand enthält. Unter diesem Cylinder liegen Heizröhren (PERKIN's-Röhren), welche sich an der unteren Hälfte dieses Cylinders in der Längsrichtung desselben bis in einen unter dem vorderen Ende des Cylinders befindlichen Feuerherd erstrecken. Durch diese mit W. teilweise gefüllten Röhren wird der Sand im Cylinder erhitzt. In dem Cylinder ist ein zweiter gelochter drehbarer Cylinder angeordnet, welcher das zu erhitzende Getreide aufnimmt. Durch Schaufeln, welche an der Auſsenseite des inneren rotierenden Cylinders befestigt sind, wird der erhitzte Sand beständig in die Höhe genommen und durch den gelochten Cylinder und das darin befindliche Getreide hindurchgeworfen. (Patentbl. **18.** 557. DRP. 92988 3/6. 96.)

Camille Ameye, Iseghem, Belgien, *Maschine zum Imprägnieren von Wein, Bier und dergl. in Flaschen mit Kohlensäure.* (DRP. 92989. 13/9. 96.)

Chicago Crescent Company, Chicago, *Verfahren zur Herstellung von Versandhefe aus Koji.* Koji oder eine auf stärkehaltigem Boden erzeugte Schimmelsporenbrut beliebiger Art mit diastatischen Eigenschaften wird in Teigform, vorteilhaft unter direktem Zusatz eines Gärungsbeginners (Mutterhefe), bis zur Entwickelung eines alkoholischen Geruchs der Gärung unterworfen, worauf der Teig getrocknet wird. Zur Erzeugung der Kojibrut kann als Nährboden statt Reis auch anderes stärkehaltiges Material benutzt werden, welches in Griesform gebracht und mit h. W. oder noch vorteilhafter mit h. Dampf aufgeschlossen wurde, so daſs das erhaltene Prod. verhältnismäſsig trocken und von körniger, bezw. griesartiger Beschaffenheit ist. Diese gedämpfte Griesmasse eignet sich auch als Trockner, welcher dem Koji entweder vor oder nach der Gärung zugesetzt werden kann. (Patentbl. **18.** 558. DRP. 93221. 26/4. 95.)

Jos. A. Gfall, Innsbruck, *Behandlung des Malzes zwecks Herstellung vollmundiger Biere.* Ein Teil des zum Zweck der Herstellung vollmundiger Biere dienenden Malzes wird vor dem Schroten auf 100° bis zum Eintreten des Geruches nach frischem Brot erhitzt und das dabei verdampfte W. durch Dämpfen dem Malze wieder zugeführt. (Patentbl. **18.** 573. DRP. 93391. 7/1. 96.)

Johann Jungbluth, Köln, *Elektrische Mälzereitenne.* Der Boden der Malztenne ist mit dem positiven Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden und der Malzhaufen mit einem Stromleiter (Drahtnetz oder dergl.) bedeckt, welcher als negativer Pol dient. Während des Keimens soll ein das Wachstum befördernder elektrischer Strom durch den Malzhaufen gesendet werden. (Patentbl. **18.** 607. DRP. 93589. 3/3. 96.)

Zucker. **Rudolph Bergreen**, Roitzsch b. Bitterfeld, *Aufhängung von Kühl- oder Heizrohren in einem Mischapparat mit liegendem Rührwerk.* (DRP. 92593. 30/1. 96.)

A. E. Thomas, Compiegne, Frankreich, *Zentrifuge mit abwechselnder, selbstthätiger Beschickung und Entleerung und von variabler Schleuderperiode.* (DRP. 92594. 25/4. 96.)

H. R. Langen, Euskirchen, *Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Bariumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenprodukte.* Bei diesem Verfahren wird das zur Fällung des Zuckers als Bariumsaccharat benutzte Bariumhydroxysulfid vollkommen in der Weise wiedergewonnen, daſs ein geschlossener Kreisprozeſs entsteht. Man fällt aus Melasse durch Bariumhydroxysulfid Bariumsaccharat und zersetzt dies durch schweflig S. oder Schwefels. in schwefligsaures oder schwefelsaures Barium und Zucker. Aus der vom Bariumsaccharat getrennten Melasselauge, welche sämtlichen Schwefel des verwendeten Bariumhydroxysulfids enthält, wird durch Kohlens. Bariumcarbonat gefällt u. Schwefelwasserstoff ausgetrieben; letzterer wird zu schwefelicher S. oder Schwefels. verbrannt, welche beide wieder in dem Prozeſs verwendet werden. Aus dem bei dem Verfahren abfallenden schwefligsauren oder schwefelsauren Barium wird durch Glühen mit Kohle und Auslaugen Bariumhydroxysulfid zurückgewonnen. Statt schwefliger S. oder Schwefels. kann in dem Verfahren auch schwefligsaures oder schwefelsaures Magnesium benutzt werden; das dann als Nebenprodukt sich bildende Magnesiahydrat wird, weil es schwer zu filtrieren sein würde, zuvor durch Kohlens. in kohlensaures Magnesium übergeführt. (Patentbl. **18.** 500. DRP. 92712. 1/3. 96.)

Alfred Wohl, Charlottenburg, *Verfahren der Entzuckerung von Melasse mittels gelben Bleioxyds.* Die schwefelgelbe Modifikation des Bleioxyds verbindet sich mit dem Zucker bedeutend schneller als die rothe Modifikation zu Bleisaccharat. Man erhält die gelbe Modifikation durch Weitererhitzen des beim Brennen von Bleicarbonat zunächst entstehenden Oxydgemenges (Massicot) bei Temperaturen oberhalb 500°, bis das Oxyd selbst sichtbar glüht. Das gelbe Oxyd muſs für die Entzuckerung durch Naſsmalen zerkleinert werden, da es beim trockenen Vermahlen allmählich in die unwirksame rote Modifikation übergehen würde. Man verrührt die Melasse mit 150 bis 100 % Bleioxyd und erreicht hierbei in wenigen Minuten bis mehreren Stunden die vollständige Bindung des Zuckers. (Patentbl. **18.** 538. DRP. 92919. 30/5. 94.)

Alfred Wohl, Charlottenburg, *Melasseentzuckerungsverfahren mittels Bleioxyds.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daſs die Melasse mit weniger als etwa 3 Teilen W. verdünnt und bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit dem Bleioxyd behandelt wird. Man mahlt z. B. 500 kg Melasse mit 500 bis 600 kg Bleioxyd und 400 l W. auf einem Kollergang 10 bis 20 Min. lang durch, bis die Masse sich zu verdicken beginnt, läſst sie alsdann, so lange sie noch flieſst, in Vorratsgefäſse ab und in denselben $1^1/_2$ bis 2 Stdn. verweilen. (Patentbl. **18.** 556. DRP. 92920. 30/5. 94.)

Alfred Wohl, Charlottenburg, *Verfahren der Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen durch Bildung von Bleisaccharat und unter Benutzung von Alkali.* Um die Reaktion des Bleioxyds mit den Salzen der Melasse zu verhindern, welche bis 20 % Bleioxyd beansprucht, wird von vornherein die Alkalität der zu entzuckernden Lsg. durch Zusatz von Alkalien, besonders Kalihydrat, so hoch gebracht, wie sie durch die Rk. mit Bleioxyd werden würde. Man wendet auf Rübenzuckermelasse 1 bis 2 % Kalihydrat und 75 % gelbes Bleioxyd an, wobei der Zucker innerhalb 2 Stdn. selbstständig gebunden wird. Das zugesetzte Kali vermehrt die Ausbeute bei der Verarbeitung der Schlempelauge zur Pottaschegewinnung. (Patentbl. **18.** 556. DRP. 92921. 30/5. 94.)

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle.* Die Knochenkohle wird in einer rotierenden Trommel bei geregelter Temperatur einem geregelten Luftstrome ausgesetzt. Hierbei werden die organischen Verunreinigungen der Kohle durch Oxydation zerstört, und zwar die meisten schon bei einer Temperatur von 150—200° und der Rest bei etwa 225°. Bei Zutritt geringerer Mengen Luft mufs man bis etwa 300° erhitzen. Unterhalb 275—350°, je nach der eingeführten Menge Luft verbrennt von dem Kohlenstoff der Tierkohle selbst noch gar nichts. Die Erhitzungstrommel ist im Inneren mit einer Transportschnecke und an demjenigen Ende, wo die Knochenkohle durch einen Fülltrichter zugeführt wird, mit drei einstellbaren Schiebern zur Regelung des Zutritts der Luft versehen. (Patentbl. **18**. 588. DRP. 92 922. 11/9. 94.)

C. F. Kastengren, Stockholm, *Verfahren zur Gewinnung von Sirup aus Runkelrübenmelasse.* Die Melasse wird unter Druck in geschlossenem Gefäfse entweder zuerst mit Calciumsulfit und schwefliger S. im Überschufs und später mit Knochenkohle oder mit diesen Stoffen gleichzeitig erhitzt. Man erhält hierdurch ohne erhebliche Kosten einen für den Haushaltsbedarf verwendbaren Sirup. (Patentbl. **18**. 556. DRP. 93 007. 19/7. 96.)

Fr. Dehne, Halberstadt, *Bohrmaschine zur Entnahme von Proben aus Zuckerrüben.* (DRP. 93 008. 18/10. 96.)

Künstliche Massen u. dergl. **Heinrich Heisler**, Chrast in Böhmen. *Verfahren zur Herstellung von Federkielen mit umgestülptem, hornartigem Rande.* Das Verfahren zur Herstellung von Federkielen mit umgestülptem, dauernd hart u. hornartig verbleibendem Rande, besteht darin, dafs man den rohen Federkiel mit seinem umzustülpenden Rande auf eine erwärmte Metallplatte so lange aufdrückt, bis er aufhört, sich zu stülpen. Die hierdurch sich an der Auflagefläche bildende kleine Ringwulst wird durch Aufdrücken des Kieles auf eine ebene kalte Platte flach gedrückt und schliefslich die zuerst entstandene weiche Verdickung des Kielrandes entfernt. Die so entstandenen Federkiele dienen zu Cigarettenspitzen, Pinselstielen etc. (Patentbl. **18**. 581. DRP. 93 278. 20/3. 96.)

M. E. Asselot geb. **Martin**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von unentzündbarem Celluloid.* Das Verf. zur Herstellung von unentzündbarem Celluloid besteht darin, dafs eine Lsg. von Celluloid in Aceton mit einer Lsg. von Chlormagnesium innig vermischt und dieses Gemisch eingetrocknet wird. (Patentbl. **18**. 614. DRP. 93 797. 24/3. 96.)

Gespinnstfaser. **John Malcolm Macdonald**, London, *Maschine zum Entrinden von Pflanzenstengeln.* (DRP. 93 508. 3/5. 96.)

Papier. **Robert Dietrich**, Merseburg, *Vorrichtung zum Sortieren der Holzspäne für die Cellulosefabrikation.* (DRP. 93 212. 21/8. 96.)

Adam Alexander Wolberg, Czenstochau, Rufs. Polen. *Verfahren zur Herstellung von Anstrichfarbe für Papier.* Der Farbe wird eine Emulsion von Wollfett in alkal. Lauge zugesetzt. (Patentbl. **18**. 601. DRP. 93 439. 1/12. 96.)

Leder. **A. Mitscherlich**, Freiburg in Br., *Verfahren zur Beschleunigung des Extraktgerbens auf mechanischem Wege.* Die Hautblöfsen werden in der Gerbbrühe wiederholt abwechselnd in enge Falten gelegt und gestreckt, wodurch eine beschleunigte Aufnahme des Gerbstoffes bewirkt wird. Die mechanische Behandlung der Blöfsen erfolgt in einer Anzahl von schmalen Kammern, welche oben und unten durch auf- und abbewegbare Stempel abgeschlossen sind. An diesen werden die Blöfsen unten und oben durch Schnüre befestigt, während durch die offenen Seitenwände der Kammern die Gerbflüssigkeit zirkuliert. (Patentbl. **18**. 612. DRP. 93 597. 3/8. 95.)

Reproduktion. **Hubert Herkomer** u. **Henry Thomas Cox**, Bushey, England, *Verfahren zur Herstellung von Druckflächen für Kunstdruck.* Das Verfahren zur Herstellung von Kupferdruckplatten besteht darin, dafs eine Zeichnung auf einer Fläche mittels einer lange klebrig bleibenden Farbe hergestellt und mit Streupulver,

welches neben einem elektrisch leitenden, feinzerteilten Pulver noch eine nicht leitende Substanz verschiedener Körnung enthält, bestäubt wird. Je nach der Stärke des Farbenauftrages wird eine der Tiefe des Farbentones entsprechende Körnung auf der nunmehr auf galvanischem Wege herzustellenden Druckplatte herbeigeführt. (Patentblatt **18**. 479. DRP. 92 808. 18/4. 95.)

Sprengstoffe, Zünder. **Richard Linke**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühzündern.* Die durch dünnen Platindraht mit einander verbundenen Kupferdrahtenden eines Glühzünders werden mit langfaseriger, hoch nitrierter Wolle umwickelt und dann in eine Kollodiumlsg. getaucht. Der Zünder soll gegen äufsere Einwirkungen wenig empfindlich bei erhöhter Zündsicherheit sein. (Patentbl. **18**. 436. DRP. 92 813. 5/6. 96.)

Arthur Geserich, Rotterdam, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* Um Kollodium bei niedriger Temperatur, also in ungefährlicher Weise, zu gelatinieren und in einen Sprengstoff überzuführen, bedient man sich eines unter 40° schmelzenden Gemenges von m-Dinitrobenzol und Nitronaphtalin. (Patentbl. **18**. 555. DRP. 93 228. 31/7. 95.)

Moritz Schlesinger, Budapest, *Herstellung cementhaltiger Reibmasse für phosphorfreie (Sicherheits)-Zündhölzchen.* Eine dauerhafte, besonders gegen Nässe widerstandsfähige Reibmasse für phosphorfreie Sicherheitszündhölzchen erhält man durch Beigabe von Cement zu der gebräuchlichen, aus rotem Phosphor, Sauerstoffträgern, Bindemitteln und Wasser bestehenden Reibflächenmischung. (Patentbl. **18**. 586. DRP. 93 350. 15/3. 96.)

Max Bielefeld, Wittenberg, *Verfahren zum Gelatinieren von Nitrokörpern.* Sprengstoffe von gröfserer Wirksamkeit soll man erhalten, wenn man die dazu benutzten Nitrokörper (Nitrocellulose, -naphtalin, -zucker etc.) durch Eintragen in Chlorschwefel gelatiniert. Dem Produkt läfst sich beliebige Konsistenz, die bis zu der harten Horns geht, erteilen. (Patentbl. **18**. 587. DRP. 93 351. 23/5. 96.)

Lacke, Anstriche. **Franz Fritzsche & Co.**, Hamburg, *Konservierende Anstrichfarbe.* Um das Ansetzen von Tieren und Pflanzen an Anstrichfarben zu verhindern, werden die Farben mit einem Zusatz von 2—5% Metanitroparakresol oder dessen Salzen, z. B. Nitrokresolkupfer versehen. (Patentbl. **18**. 505. DRP. 92 996. 28/9. 95.)

Theodor Schlumberger, Mühlhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Collodiumwolle.* Als Lösungsmittel für Collodiumwolle dient Äthylalkohol, auch in verd. Zustande, der mit einem Zusatz von in A. löslichen, die Löslichkeit fördernden Chloriden, Lactaten oder Acetaten versehen ist; geeignet sind besonders Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chloraluminium, Chlorzink, Natriumlactat, Kaliumacetat, Ammoniumacetat. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dafs man die Collodiumwolle mit den genannten Salzen imprägniert und dann in A. löst. (Patentbl. **18**. 521. DRP. 93 009. 19/11. 95.)

Pierre Janssen, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse.* 19 Tle. Dammarharz und 5 Tle. Asphalt werden in 20 Tln. Terpentin gel. und bis auf 20—25° eingedampft; darauf wird eine Mischung aus 28 Tln. Graphit, 28 Tln. China-Clay und 21 Tln. Terpentin bei 80—100° beigegeben und das erhaltene Produkt durch Zusatz von Benzin streichfertig gemacht. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93 309. 18/10. 95.)

Carl Kapmeyer, Hannover, *Verfahren zum Polieren von Holz durch Einschmelzen von Harzen mittels rotierender Scheiben.* Um Holzgegenstände mit einer sofort erhärtenden und wetterbeständigen Politur zu überziehen, werden trockene Harze, Kautschuk oder Guttapercha in erwärmtem Zustande mittels rotierender, entsprechend geformter Scheiben in die Oberfläche der Gegenstände eingeschmolzen. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93 311. 28/5. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 12. Okt. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 18. 3. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lummer, *Licht und Leuchten.* Es wird eine sehr anschauliche, gemeinverständliche u. durch Verss. erläuterte Erörterung der Wege gegeben, auf denen Licht gewonnen werden kann. Insbesondere werden besprochen das Phosphoreszenzlicht, die Kathodenstrahlen, die Röntgenstrahlen, das durch Kathodenstrahlen von Hochfrequenzströmen erzeugte Fluoreszenzlicht, sowie die Verbrennungsprozesse in den gewöhnlichen Flammen und im Gasglühlicht. Es wird ein App. zur kontinuierlichen Darst. von Acetylen demonstriert. Das Wesen des elektrischen Lichtes wird erörtert. (J. f. Gasbel. **40**. 662—65.) BODLÄNDER.

W. Stroud und **J. B. Henderson,** *Eine befriedigende Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit mittels kontinuierlicher Ströme.* (Fig. 84). Die von KOHLRAUSCH zur Vermeidung der Polarisation eingeführte Anwendung von Wechselströmen bei der Widerstandsmessung mit der WHEATSTONE'schen Brücke zwingt zur Anwendung eines Telephons an Stelle des empfindlicheren Galvanometers. Um den aus der Polarisation entspringenden Fehler zu umgehen und doch ein Galvanometer für die Bestimmung des Widerstandes elektrolytischer Zellen benutzen zu können, bringen die Vff. in zwei Zweige der Brücke Widerstandsgefäfse, die bei sonst gleicher Form verschiedene Länge besitzen. Die Anordnung ist aus Fig. 85 zu ersehen.

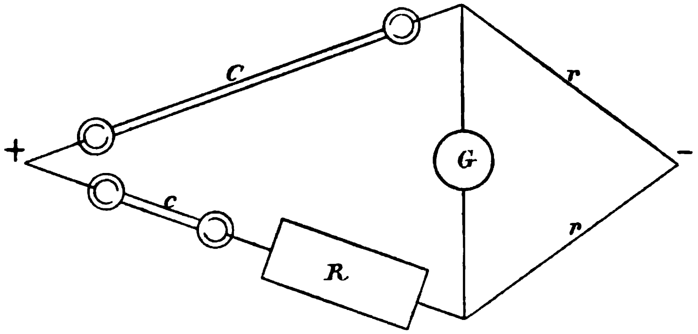


Fig. 84.

rr sind gleiche Widerstände, *C* und *c* sind die beiden elektrolytischen Zellen, *R* ist ein Widerstandskasten, *G* das Galvanometer. Wenn *R* so eingestellt ist, dafs durch das Galvanometer kein Strom geht, gehen gleiche Ströme durch beide elektrolytische Zellen, da die beiden *rr* gleich sind. Theoretisch müfste also die Polarisation in beiden Zellen gleich sein. In Wirklichkeit werden nur $99^0/_0$ der Polarisation auf diesem Wege unschädlich gemacht. Um auch den Rest von möglichst geringem Einflufs zu machen, werden Ströme von 30 Volt. angewandt. Die Zellen haben einen Unterschied im Widerstande von etwa 20 000 Ohm, die beiden Arme *rr* haben Widerstände von je 1000 Ohm, das d'ARSONVAL'sche Galvanometer von 300 Ohm. Die

Zellen bestehen (Fig. 85) aus zwei kleinen, dickwandigen Proberöhren mit seitlichen Tuben, in die ein Verbindungsrohr von etwa 0,6 cm äufserem Durchmesser eingeschliffen ist. Das horizontale Rohr hat möglichst gleichförmigen Durchmesser, seine Länge beträgt 30 cm in der langen Zelle, ca. 5 cm in der kurzen Zelle. Der Durchmesser der beiden Röhren wird durch Auswiegen mit u. ohne Quecksilberfüllung festgestellt. Für diesen Zweck sind die Enden der beiden Röhren glatt geschliffen u. werden beim Wägen durch angeprefste Stücke von dünnem Deckglas verschlossen. Zur Konstanthaltung der Temperatur befinden sich die H-Röhren in einem Ölbade; ein Wasserbad ist nicht geeignet, weil dabei ein Teil des Stromes über die Glasoberfläche durch das Wasserbad wandert. Die Elektroden befinden sich in den horizontalen Teilen der H-Röhren, die 6 cm hoch und 1,2 cm dick sind. Die Elektroden bestehen aus cylindrischem Platinblech. Die mit diesem App. an Chlorkaliumlsgg. ausgeführten Widerstandsbestimmungen stimmen gut mit einander und mit den von Kohlrausch ermittelten Werten überein. (Philos. Mag. [5] **43**. 19—27. [30/10.* 96.] Leeds. The Yorkshire College.) Bodländer.

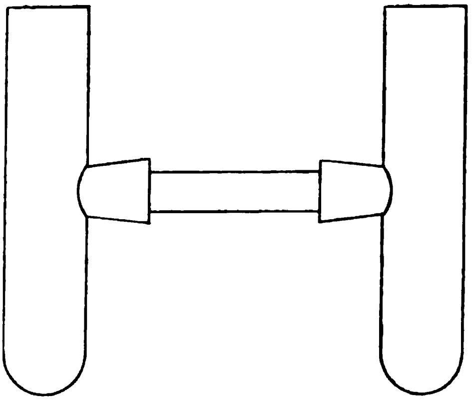


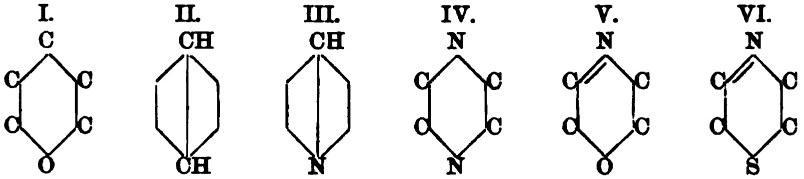
Fig. 85.

Nic. Teclu, *Zur Kennzeichnung der Flamme.* (Forstetzung vom C. **95**. II. 633.) G. A. Hirn (Ann. Chim. Phys. **30**. 319) kam nach seinen optischen Unterss. zu der Ansicht, dafs bei entsprechend hoher Temperatur die in der Leuchtgasflamme suspendierten festen Kohlepartikeln durchsichtig und diatherman werden.

Bei Durchleuchtung der gelbleuchtenden und blauleuchtenden Leuchtgasflamme, ferner einer Kerzenflamme, des Kohlenfadens einer leuchtenden Glühlampe und einer Petroleumflamme mit elektrischem Lichte ergab nach Vf. die photographische Aufnahme der Schattenbilder dieser Flammen eine schwache Verdunkelung in der Kerzenflamme u. einen intensiv auftretenden Schatten der stark rufsenden Petroleumflamme, im divergenten Lichte auch einen deutlichen Schatten des Kohlenfadens der Glühlampe, nicht aber einen Unterschied zwischen den Schatten der Leuchtgasflammen. Ein deutlicher Schatten trat aber in der gelbleuchtenden Flamme ein, als eine gröfsere Schicht brennenden Leuchtgases, welche durch 12 hintereinander aufgestellte Schmetterlingsbrenner hergestellt war, durchleuchtet wurde, so dafs also hiermit die Ggw. der feinverteilten, glühenden und undurchsichtigen Kohle in den KW-stoffleuchtgasflammen auch vom optischen Standpunkte unzweifelhaft nachgewiesen ist. Bei Durchleuchtung von meterdicken Gasschichten von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Leuchtgas, Acetylen und Luft zeigten sich hinsichtlich der Durchsichtigkeit dieser Gase nur sehr geringe Unterschiede. — Die photographischen Bilder sind in einer Tafel beigegeben. (J. pr. Chem. [2] **56**. 178—80. Oktober. [Juli.] Wien. Chem. Lab. der Wiener Handelsakademie.) Wachter.

Richard Meyer, *Über einige Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution.* Gewisse von dem Vf. als Fluorophore bezeichnete Atomgruppen sind als Ursache der Fluoreszenz organischer Verbb. anzusehen. Solche Gruppen sind meist sechsgliederige heterocyklische Ringe. Es gehören hierher der Pyronring

Formel I., welcher Träger der Fluoreszenz in der Gruppe des Fluoresceïns und des Xanthons ist, ferner der Ring, Formel II., aus der Gruppe des Anthracens, der Ring, Formel III., aus der Gruppe des Akridins, der Azinring, Formel IV., in der Gruppe des Phenazins, der Oxazinring, Formel V., in der Gruppe des Phenazoxins und der Thiazinring, Formel VI., in der Gruppe des Thiodiphenylamins. Die Gegenwart der



fluorophoren Gruppe bedingt für sich allein die Fluoreszenz noch nicht. Es ist hierfür erforderlich, dafs diese Gruppe zwischen andere dichtere Atomkomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne, eingelagert ist. Treten schwere Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküls ein, so findet eine von der Natur und Stellung der Substituenten abhängige Schwächung der Fluoreszenz statt, die eventuell bis zu deren Vernichtung geht. Dabei hat die Stellung der Substituenten den wichtigsten Einflufs, da nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen die Fluoreszenz erkennbar wird, während bei anderer Stellung der Substituenten Fluoreszenz gar nicht vorhanden oder nur sehr schwach ist. Dieselbe Substanz fluoresziert in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In einigen Fällen kann der Einflufs des Lösungsmittels auf elektrolytische Dissociation zurückgeführt werden, während in anderen Fällen diese bestimmt ausgeschlossen ist. (Festschrift d. Techn. Hochsch. Braunschweig **1897**. 155—205.) Bodländer.

R. Nasini, *Über einige neuere Gesetze betreffend das Molekularvolum von Flüssigkeiten.* Es werden die Arbeiten von J. Traube über diesen Gegenstand kritisch besprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 175—84.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

E. Vigouroux, *Das Silicium und die Metallsilicide. Zweiter Teil. Silicium und die Metalle.* (Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 153—96. 4/10. — C. **95**. I. 419. 628. 811; II. 12; **96**. I. 16. 90. 641; II. 467.) Hesse.

John Waddell, *Einige Mitteilungen über konzentrierte Lösungen von Lithium- und anderen Salzen.* In Fortführung der (Chem. News **72**. 201; C. **95**. II. 1029) mitgeteilten Verss. wurden vergleichende Bestimmungen der Wasseraufnahme durch verschiedene Salze angestellt. Die Salze wurden zusammen mit offenen Gefäfsen mit W. stehen gelassen, bis so viel W. zum Salz destilliert war, dafs letzteres vollständig gel. wurde. Es bietet die Menge des überdestillierten W. einen Mafsstab, um die Dampfspannung der Lsgg. und damit die Dissociation der Salze zu vergleichen. Lithiumchlorid absorbiert mehr W., als gleich viel Moleküle Kaliumchlorid, ist also stärker dissociiert, als dieses. Ein Molekül Bariumchlorid oder Strontiumchlorid absorbiert mehr W., als das Lithiumchlorid, woraus gefolgert wird, dafs die Dissociation des letzteren kleiner ist. Ähnliche Verss. wurden an den Sulfaten von Lithium, Magnesium u. Zink, sowie an den Nitraten von Kalium, Lithium, Natrium, Calcium, Strontium, Barium und Silber angestellt. Der Vf. hat erkannt, dafs quantitative vergleichende Resultate auf diesem Wege nicht gewonnen werden können, empfiehlt aber die Methode als Grundlage von Übungsaufgaben für Studenten, damit diese

schnell den Zusammenhang zwischen Dissociation und Dampfspannung erkennen. (British Association [Section B.] Toronto Meeting; Chem. News **75**. 177—78. 8/10.) BODLÄNDER.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. III. Untersuchungen über das Vorhandensein eines krystallwasserhaltigen Kalkhydrats.* Es wurde zur Beantwortung dieser Frage gebrannter Marmor in überschüssigem W. gelöscht, die Emulsion darauf in eine Flasche gebracht, welche gut verschlossen wurde, und darin unter häufigem Umschütteln 8 Tage aufbewahrt. Nunmehr wurde abfiltriert, der Nd. in ein Tuch gehüllt, und die noch anhaftende Fl. durch Pressen bei einem allmählich bis zu 250 Atmosphären gesteigerten Druck möglichst entfernt. Die vorgenommenen Entwässerungen ergaben 35,33 und 34,91% Wasserverlust. Das Hydrat, $Ca(OH)_2 + H_2O$, enthält 39,13% W. Ein ebenso wie zuvor bereitetes Präparat von Kalkhydrat wurde in der üblichen Weise abfiltriert u. nur zwischen Filtrierpapier abgepreſst. Das erhaltene körnige Prod. gab beim Glühen 43,35 und 42,92% W. ab. Im Exsikkator über Schwefels. aufbewahrt, verlor dies Präparat 28,33% W. Vf. hält demnach die Existenz eines wasserhaltigen Hydrates für wahrscheinlich, welches jedoch nicht mehr als $1 H_2O$ enthalten könnte. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 817—18. Berlin.) HAEFCKE.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. IV. Versuche zur Aufstellung einer Löslichkeitstabelle für Kalkhydrat in Wasser.* Vf. ging einmal von untersättigten, das andere Mal von übersättigten Kalkhydratlsgg. aus, um dadurch eine Kontrolle für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen, sowie die Gröſse der Versuchsfehler zu gewinnen. Der angewandte Kalk wurde aus oxalsaurem Kalk durch Glühen hergestellt, nachdem der letztere in Kalkhydrat verwandelt und nochmals geglüht war. Das Präparat war frei von CO_2. Die untersättigten Lsgg. wurden gewonnen, indem zum Kalk kochendes W. gegeben und auf die Versuchstemperatur abgekühlt wurde, die übersättigten hingegen, indem zunächst eine kalt gesättigte Lsg. hergestellt u. diese auf die Versuchstemperatur angewärmt wurde. Im Filtrat wurde der Kalkgehalt titrimetrisch bestimmt mit Phenolphtaleïn als Indikator.

Ein Teil CaO braucht Teile Wasser:

bei	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45° C.
	776	813	848	885	924	962	1004
bei	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80° C.
	1044	1108	1158	1244	1330	1410	1482.

(Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 818—20. Berlin.) HAEFCKE.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. V. Die Brenntemperaturen des kohlensauren Kalkes und des Kalkhydrates, sowie die Ablöschtemperatur des Ätzkalkes.* Nach einer umfangreichen Zusammenstellung der bisher existierenden Litteratur beschreibt Vf. seine nach dieser Richtung angestellten Verss. — a. Brennversuche mit reinem kohlensauren Kalk: 76 aus verschiedenen deutschen Zuckerfabriken bezogene Kalksteinproben wurden bei 1040° C. in einer Stunde völlig gebrannt. Bei mehrstündigem Brennen erfolgte vollständige Austreibung der CO_2 bei 900—950° C. Bei Brennverss. im Kohlensäurestrom wurde Marmor in einer Porzellanretorte, die in einem Muffelofen lag, erhitzt. Bei 900° C. wurde der Marmor nicht zers., bei 1030° C. erwies er sich als völlig gebrannt, nachdem eine Stunde CO_2 durch den App. gegangen war. — b. Brennen von Kalkhydrat: Zu den Verss. diente ein durch Ablöschen von gebranntem Marmor gewonnenes, bei 110° im Vakuum getrocknetes Präparat. Das Anfangsstadium der

deutlicheren Zers. des Kalkhydrats liegt bei 470—500° C., also weit unter dem Zerfallpunkte des $CaCO_3$. — c. Über wechselnde Ablöschungsenergie reinen gebrannten kohlensauren Kalkes. Die Maximaltemperatur, welche sich beim Ablöschen von CaO mit W. erreichen läfst, liefs sich durch direkte Verss. nicht genau bestimmen; infolge dessen wurde sie indirekt auf kalorimetrischem Wege bestimmt. Es wurde gefunden, dafs bei der B. von 1 g Kalkhydrat 151 Wärmeeinheiten frei werden, woraus sich ergiebt, dafs die eintretende höchste Temperaturerhöhung beim Ablöschen von CaO in W. gleich 468° C. ist. Diese Zahl zeigt wieder deutlich, wie nötig für die Trockenscheidung gutes Rühren ist. Um den Einflufs starken Brennens auf die Löschfähigkeit festzustellen, wurde chemisch reiner, aus oxalsaurem Kalk gewonnener Ätzkalk, welcher in kleine, cylindrische Stücke geprefst war, 8 Stdn. lang auf 1600—1650° erhitzt. Das erhaltene Prod., welches von grofser Festigkeit und zu glasigen Massen mit glatter, porzellanartiger Oberfläche zusammengeschmolzen war, löschte sich in h. W. nur langsam, in k. W. erst nach achttägigem Liegen ab, während sich der reine Ätzkalk, aus dem das Prod. erhalten war, sofort unter Aufzischen ablöschte. (Z. Ver. Rübenzucker-Ind. **1897**. 820—31. Berlin.)

HAEFCKE.

J. R. **Moureto,** *Über die Beständigkeit der phosphoreszierenden Strontiumsulfide.* Vf. hat die Einw. der Luft auf die nach den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1024; C. **97**. II. 96) beschriebenen Methoden dargestellten phosphoreszierenden Strontiumsulfide untersucht u. berichtet über die Erscheinungen, welche beobachtet wurden, als je 5 g von fünf verschiedenen Strontiumsulfiden in einer 50 cm langen, beiderseits offenen Röhre von 3 cm Durchmesser bei 45° dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Es ergab sich, dafs die Strontiumsulfide sich mehr oder weniger in längerer oder kürzerer Zeit zers., es entsteht H_2S, und es tritt eine Oxydation der Verb. ein. Die Verunreinigungen der phosphoreszierenden Strontiumsulfide, besonders diejenigen alkal. Natur, wirken, ebenso wie sie einen Einflufs auf die Phosphoreszenz ausüben, auch auf die Beständigkeit der Sulfide ein. Sie sind eine Ursache des Widerstandes gegen oxydierende Einflüsse. Die phosphoreszierenden Strontiummonosulfide haben ebenso wie die Alkali- u. Erdalkalisulfide die Neigung, sich in Polysulfide und Sulfate zu verwandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 462—64. [27/9.*] Madrid. Ecole centrale des Arts et Métiers.) HESSE.

E. **Dufau,** *Über einige bei hohen Temperaturen erhaltene, krystallisierte Doppeloxyde.* Nach einer historischen Einleitung giebt Vf. eine Darlegung des Verf. zur Darst. der Doppeloxyde durch Erhitzen der Komponenten im elektrischen Ofen von MOISSAN u. beschreibt dann einzeln die Gewinnung von *Chromiten, Ferriten, Manganiten, Kobaltiten* und *Nickeliten*. Über die positiven Resultate dieser Verss. hat Vf. bereits in mehreren einzelnen Abhandlungen berichtet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 689; C. **96**. I. 15; C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1125; C. **96**. II. 12; C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 239. 495; C. **96**. II. 574. 887; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1137; C. **96**. II. 1086; C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 886; C. **97**. I. 17). Aus seinen Unterss. zieht Vf. die folgenden allgemeinen Schlufsfolgerungen: 1. Das modifizierte Chromoxyd hält bei den höchsten Temperaturen seine saure Funktion bei, es verbindet sich direkt mit basischen Oxyden. Die Sättigungskapazität des Chromoxyds erleidet bei diesen hohen Temperaturen eigentümliche Umwandlungen, deren Sinn gleichzeitig von der Intensität des angewandten Stromes u. von der Natur des vorhandenen basischen Oxyds abzuhängen scheint. 2. Modifiziertes Eisensesquioxyd kann sich ebenfalls mit basischen Oxyden unter B. krystallinischer Salze verbinden. Während die auf trockenem Wege bis zu Weifsgluttemperaturen bisher dargestellten Ferrite von der allgemeinen Formel $Fe_2O_3 \cdot RO$ ziemlich beständig sind u. der Einw. von SS. widerstehen, sind die bei sehr hoher Temperatur

erhaltenen, anscheinend viel basischeren Verbb. aufserordentlich unbeständig. Die Reinigung derselben gelang nicht.

3. Mangan, Kobalt und Nickel geben beim Erhitzen mit basischen Oxyden alle drei ein Dioxyd mit saurem Charakter, welches Salze bildet, deren Beständigkeit von den Manganiten bis zu den Nickeliten abnimmt. Bei der Einw. der durch den elektrischen Strom erzeugten hohen Temperaturen scheint sich die von ROUSSEAU beobachtete Depolymerisation des Mangandioxyds über das Manganit, $MnO_2 \cdot 2CaO$, hinaus zu erstrecken. Durch die Darst. des Magnesiumkobaltits (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 239; C. **96**. II. 574) wird die Zahl der bekannten Kobaltite auf drei gebracht. Durch die B. des Bariumdinickelits (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 495; C. **96**. II. 887) wird die Annahme von VICKE und BAYLEY von der Existenz eines Nickeldioxyds bestätigt. — 4. Aufser bereits bekannten Verbb. wurden bei den Verss. des Vf.'s folgende neue Verbb. erhalten: Bariumtetrachromit, Magnesiumkobaltit und Bariumdinickelit (vgl. l. c.). Aufserdem wurde festgestellt, dafs bei den angewandten Rkk. sich basischere Ferrite, Manganite, Kobaltite u. Nickelite bilden, als bisher bekannt geworden sind. Doch konnten dieselben nicht rein dargestellt werden. (Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 257—88. 4/10.) HESSE.

D. Carnegie und **F. Burt**, *Die Wechselwirkung zwischen Ammoniumphosphat und Sublimat im Licht der Ionisationstheorie der Lösungen.* Eine Lsg. von Merkurichlorid wird weder durch Natriumphosphat, noch durch Ammoniumoxalat gefällt, wohl aber durch ein Gemisch beider oder durch Ammoniumphosphat. Der Nd. besteht aus der Verb. NH_2HgCl, die auch durch Ammoniak aus Merkurichlorid gefällt wird. Die Vff. erklären die B. dieses Nd. durch die Hydrolyse des zugesetzten oder durch Wechselwirkung von Natriumphosphat u. Ammoniumoxalat entstandenen Ammoniumphosphats. Der Nd. ist in überschüssigem Ammoniumphosphat l., während er in überschüssigem Ammoniak oder in Natriumphosphat unl. ist. Dies deuten die Vff. durch die Entstehung von freier Phosphors. bei der Hydrolyse des Ammoniumphosphats. Thatsächlich l. Phosphors. den Nd. NH_2HgCl auf. Durch eine konz. Lsg. von Ammoniumphosphat, welche mehr PO_4-Ionen enthält, als eine verdünntere Lsg., wird aus einer Sublimatlsg. ein dunkelroter Nd. gefällt, der ein Merkuriphosphat enthält. Letzteres kann auch durch langes Auswaschen nicht völlig vom Chlor befreit werden und enthält dasselbe vielleicht chemisch gebunden. (Chem. News **76**. 174—75. 8/10.) BODLÄNDER.

R. Engel, *Über das Parastannylchlorid.* Erhitzt man eine mit so viel Salzs., dafs durch W. nichts ausgefällt werden kann, versetzte Lsg. von Metastannylchlorid auf 100°, so erlangt sie die Eigenschaft, dafs sie mit verd. H_2SO_4 einen Nd. giebt. Diese Eigenschaft behält die Lsg. auch nach dem Abkühlen bei, sie enthält also eine vom Metastannylchlorid verschiedene Verb.; dieselbe ist wie Metastannylchlorid aus ihrer Lösung durch HCl fällbar. Aus der Analyse ergiebt sich, dafs sie ein Gemenge verschiedener Verbindungen ist. Vf. legt dar, wie er zur Erklärung dieser Erscheinungen gelangt ist. Die Metazinns. erleidet beim Kochen mit W. eine Umwandlung, sie giebt dann beim Trocknen an der Luft und im Vakuum zwei Hydrate, welche beide je 2 Mol. H_2O weniger enthalten, als die Hydrate der kalt bereiteten Metazinns. Aufserdem bildet sie ein Chlorid, welches 2 Mol. H_2O weniger enthält, als das Metazinnsäurechlorid. Beide Chloride werden durch überschüssiges W. zers. Das Zersetzungsprod. giebt beim Waschen in der Kälte u. beim Trocknen nicht die Hydrate der kalt bereiteten Metazinns., sondern Hydrate mit 2 Mol. H_2O weniger, welche dem neuen Chlorid entsprechen. Nach der Umlagerung durch Kochen mit W. giebt die Metazinns. also eine neue definierte S., welche Vf. *Parazinnsäure* nennt. Die Meta- und Parazinnsäureverbb. haben folgende Formeln:

	Hydrat, an der Luft getrocknet	Hydrat, im Vakuum getrocknet
Metazinnsäure	$Sn_5O_{11}H_2 \cdot 9H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2 \cdot 4H_2O$
Parazinnsäure	$Sn_5O_{11}H_2 \cdot 7H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2 \cdot 2H_2O$

	Chlorid	Kaliumsalz
Metazinnsäure	$Sn_5O_9Cl_2 \cdot 4H_2O$	$Sn_5O_9K_2 \cdot 4H_2O$
Parazinnsäure	$Sn_5O_9Cl_2 \cdot 2H_2O$	$Sn_5O_9K_2 \cdot 3H_2O$

Vf. zeigt noch, wie durch vorstehende Unters. Widersprüche in den Arbeiten verschiedener Autoren (Berzelius, Gay-Lussac) aufgeklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 464—66. [27/9.*].) Hesse.

Organische Chemie.

Paul Wolff, *Über die Nachvergasung in Acetylenentwicklungsapparaten.* Unter den drei Wegen, welche sich für die Erzeugung des Acetylens darbieten, wird der auf Anordnung des Carbids und W. in einem Raum unter Regelung der Entw. durch den Gasdruck beruhende als der bequemste häufig für die Praxis betreten. Der solchen Apparaten anhaftende Hauptfehler zeigt sich aber, wenn der Brennerhahn geschlossen wird, und die Gasentw. aufhören soll. Es wird nämlich dieser Anordnung die Annahme zu Grunde gelegt, daſs die Entw. aufhört, sobald eine Trennung des Carbids vom W. stattgefunden hat. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Denn einmal wird durch die Reaktionswärme W. verdampft, so daſs der Carbidbehälter mit Dampf gesättigt ist, der sich beim allmählichen Abkühlen wieder kondensiert u. von neuem auf das Carbid einwirkt. Zweitens wird ein Teil des W. von dem erwärmten Kalk aufgenommen und beim Erkalten wieder abgegeben. Diese beiden Ursachen der Nachentw. sind nicht zu beseitigen, sobald W. zu dem Carbid tritt, u. erst beendet, sobald alle Feuchtigkeit in Gas umgewandelt ist. Eine dritte Form der Nachentw. sehr schwerwiegender Art, da sie nicht begrenzt werden kann, wird dadurch bedingt, daſs das über W. hängende Carbid fortwährend Feuchtigkeit anzieht. Verss. des Vf.'s haben ergeben, daſs die gesamte Nachentw. in der ersten halben Stunde $7^1/_2$ l, in den ersten 24 Stunden 25 l und nach 3 Tagen 50 l beträgt. Dieselbe geht gleichmäſsig weiter u. beträgt für je 24 Stunden etwa 5—6 l, solange überhaupt noch Carbid vorhanden ist. Für die Anwendung des App. ergiebt sich daher, daſs, da die partielle Nachentw. begrenzt ist und nicht mehr als ca. 16 l beträgt, sich, wenigstens bei gröſseren Entwicklern, ein Reserveraum konstruieren läſst, der groſs genug ist, dieselben aufzunehmen. Eine geruchlose und ungefährliche transportable Tischlampe dagegen dürfte schon aus diesem Grunde unmöglich sein.

Zur Vermeidung der schädlichen Folgen der Nachvergasung sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, z. B. die Bedeckung des W. mit einer Ölschicht (Arsonval), welche jedoch verschiedene Nachteile im Gefolge hat. Der von Münsterberg konstruierte App., den Vf. beschreibt, entzieht durch Anbringen eines Schwimmerventils das Calciumcarbid der Einw. des W. Letzteres befindet sich in einem Korb, der in ein an seinem unteren Ende trichterförmig abgestumpftes Gefäſs eingeführt ist. An den schrägen Flächen des Trichters kann das W., sobald sich das Gefäſs aus dem W. hebt, schnell ablaufen. Das trichterförmige Ende ist durch eine Platte gasdicht geschlossen u. mit Schwimmerventil in Verb. gebracht. Beim Eintauchen des Carbidgefäſses in W. wird der Verschluſs gehoben und gestattet dem W. den Zutritt zum Carbid. Wenn

infolge der Gasentw. sich die Glocke hebt, so läuft zunächst das W. an den schrägen Wänden des Trichters ab, der Schwimmer ist ganz aus dem W. gehoben, senkt sich infolge seiner eigenen Schwere und verschliefst hierbei die Öffnung. Dadurch wird den Wasserdämpfen jeder Zutritt zu dem Carbidraum verwehrt, und es kann nur die als partielle Nachentw. bezeichnete Gasentw. eintreten, für deren Prodd. ein genügend grofser Gasraum zur Verfügung steht. — Bei vorliegendem App. ist aufserdem ausgeschlossen, dafs bei frischer Füllung Luft eindringt u. die B. eines explosiven oder schlecht brennenden Gasgemenges veranlafst, da eine Gasreservekammer vorhanden ist, die in der tiefsten Stellung der Glocke noch über W. bleibt und deshalb stets mit Acetylen gefüllt ist, und die ein fünfmal gröfseres Volum enthält als der Raum, in den bei Füllung Luft eintreten kann. Der App. läfst sich für eine Füllung bis zu 2 kg empfehlen. (Z. f. Beleuchtungswesen; Dingl. Pol. J. **306**. 16—18. Lab. f. Calciumcarbid u. Acetylen von Dr. Münsterberg in Berlin.) Proskauer.

P. Degener, *Über den Einflufs der Temperatur auf die Acidität einiger Säuren.* Titriert man *Asparagin* mit nicht neutralisiertem Phenolphtaleïn in der Kälte, so verbraucht ein Molekül nur 0,264 Äquivalente Normalalkali, dagegen bei nachfolgender Erhitzung auf 100° im ganzen 0,804 Äquivalente. Erhitzt man die Asparaginlösung vor dem Zusatz des Alkalis auf 100°, so verbraucht sie 0,96 Äquivalente. Beim Abkühlen wird die titrierte Lsg. wieder alkal. und braucht zum Verschwinden der Rötung 0,69 Äquivalente Schwefels., so dafs bei gewöhnlicher Temperatur Neutralisation nach Verbrauch von 0,96—0,69 = 0,27 Äquivalenten eingetreten ist. Eine Abspaltung von Ammoniak findet nicht statt. Der Vf. glaubt nicht, dafs ein in der Kälte vorhandenes Molekül $\left.\begin{array}{l}CH_2—CONH\\ CH(NH_2)—CO\end{array}\right> + 2H_2O$ durch Erwärmung hydrolysiert wird, nimmt vielmehr an, dafs gröfsere Molekülkomplexe bei höherer Temperatur allmählich zerfallen. Dem Asparagin ähnlich verhält sich die *Asparaginsäure*, die bei 0° 0,94, bei 100° 1,208 Äquivalente Alkali verbraucht. Die heifs neutralisierte Lsg. wird in der Kälte wieder alkal. und hat nach der Neutralisation des Überschusses im ganzen 1,024—1,058 Äquivalente Alkali verbraucht. *Schweflige Säure* verbraucht in der Kälte 15,6% Alkali mehr, als der B. des Salzes K_2SO_3 entspricht. Hier findet eine Abspaltung des Alkali in der Hitze statt. Der Vf. glaubt, dafs in der Kälte die orthoschweflige S. $S(OH)_4$ in der Lsg. vorhanden ist, die beim Erwärmen in H_2SO_3 und W. zerfällt.

Milchsäure verbraucht bei 0° so viel Alkali, als der Carboxylgruppe entspricht; bei 100° werden 9—12% Alkali mehr verbraucht, wahrscheinlich zur teilweisen Neutralisation der Hydroxylgruppe. *Buttersäure* verbraucht bei 0° 97,9, bei 100° 98,85 ccm statt 100. Bei ihr, wie bei anderen SS. ohne Hydroxylgruppen tritt der Farbenumschlag schnell ein. *Essigsäure* und *Oxalsäure* neutraliseren in der Kälte wie in der Wärme die theoretischen Mengen Alkali. *Glutarsäure* neutralisiert 77—77,5 ccm, statt 100. *Bernsteinsäure* erfordert bei 0°, wie bei 100° 101,7 ccm, statt 100. *Äpfelsäure* verbraucht in der Kälte 93,4, bei 100° 95,0, statt 92,0 ccm. Bei ihr, wie bei der *Weinsäure*, die in der Wärme etwa 101 ccm, statt 100 verbraucht, erfordern auch die Hydroxylgruppen etwas Alkali zur Neutralisation. Trocknet man Weins. bei 100° u. titriert die Lsg. gleich nach der Herstellung, so verbraucht sie statt 100 ccm in der Kälte 60, in der Wärme 89,65 ccm Alkali. Der Vf. glaubt, dafs die Weins. beim Trocknen ohne Gewichtsverlust ein inneres Anhydrid bildet, das erst allmählich hydrolysiert wird. Ähnlich verhält sich *Citronensäure* bei der Titration der aus der getrockneten S. soeben bereiteten Lsg. Die aus ungetrockneter S. dargestellte Lsg. verbraucht eine geringe Menge Alkali zur Neutralisation von Hydroxylgruppen. *Phosphorsäure* verbraucht in der Kälte 63% der Alkalimenge, die theoretisch für die dreiwertige S. erforderlich wäre. (Festschrift d. Techn. Hochschule Braunschweig **1897**. 451—64.) Bodländer.

J. Gadamer, *Über die Anwendung von Zinkoxyd als basisches Abstumpfungsmittel bei der Darstellung von Gärungsmilchsäure.* KASSNER (S. 20) hat die altbekannte übliche Darst. der Milchs. (Vergärung von Zuckerlsg. bei Gegenwart von Zinkoxyd etc.) für unbrauchbar erklärt und seine erhaltenen schlechten Gärungsresultate auf einen giftigen Einflufs der Zinkverbb. auf die Mikroorganismen zurückgeführt. Vf. findet dagegen die Mifserfolge KASSNER's dadurch erklärt, dafs derselbe den Zusatz von saurer Milch, welche reichliche Mengen von virulenten Milchsäurebakterien enthält, unterlassen und dafür ein gröfseres Quantum faulen Käse angewandt hat, welch' letzterer für eine kräftige Einleitung der Gärung wenig belangreich ist. Die Ggw. von Zinkoxyd verhindert demnach die Gärung nicht. Das erhaltene kryst. milchsaure Zink war das Salz der Rechtsmilchsäure. — Das Auftreten einer reichlichen Gärung bei Anwendung von $CaCO_3$ nach KASSNER erklärt sich vielleicht dadurch, dafs die Kalksalze einen günstigen Entwicklungsboden für Milchsäurebakterien bilden. — Die im Handel vorkommenden Milchss. sind teils inaktiv, teils rechtsdrehend. (Apoth.-Ztg. **12**. 642—43. 25/9. Marburg. Pharm. chem. Inst.) v. SODEN.

G. Carrara und **U. Rossi**, *Über die Energie gewisser Basen von gemischter Funktion.* Die Vff. beabsichtigen, durch physikalisch-chemische Unterss. der Salze, die Amidoss. mit SS. geben, einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern, ob in diesen Basen eine innere Neutralisation der Carboxylgruppe mit dem Ammoniakrest erfolgt, oder ob die freien Basen eine offene Kette besitzen. Zu den Basen mit gemischter Funktion gehören das Glykokoll, das Taurin, das Betain u. das Dimethyltetin. Wenn z. B. das salzsaure Salz des Betains in W. gebracht wird, so werden Wasserstoffionen und Chlorionen abgespalten und der Rückstand mufs zu einem neutralen Molekül zusammentreten:

$$Cl \mid N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COO \mid H \longrightarrow \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COO.$$

In analoger Weise müssen auch von den Molekülen des Hydrats, die in wss. Lsg. vielleicht bestehen, Hydroxylionen u. Wasserstoffionen sofort abgespalten werden, so dafs das neutrale Anhydrid zurückbleibt. Die Vff. beabsichtigen, Bestimmungen der Leitfähigkeit der Basen u. ihrer salzsauren Salze, sowie der verseifenden Wirkung der Salze auf Ester auszuführen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 152—58.) BODLÄNDER.

A. Colson, *Synthetische Methoden, welche sich bei der Untersuchung der Cyanalde (Aldehydcyanhydrate) ergeben haben.* Im ersten Kapitel dieser Arbeit beschreibt Vf. die *Einwirkung von Chlorcyan auf Äther* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 1213; C. **95**. I. 342). Das bei dieser Reaktion entstehende *Äthylmilchsäurenitril*, $CH_3 \cdot CH{<}^{CN}_{O \cdot C_2H_5}$, F., Kp_{765}. 131°, geht bei der Einw. von W. in den von WÜRTZ entdeckten Ä. des Milchsäureamids über, aus welchem es auch durch Einw. von PCl_5 dargestellt wurde. Das bei dieser Rk. gewonnene Prod. bleibt bei —21° flüssig, zeigt Kp_{765}. 131°, D^0. 0,894, D^{12}. 0,882, D^{87}. 0,864, ist mischbar mit Ä., A., Eg., wl. in W. — Ein *physikalisch isomeres Äthylmilchsäurenitril*, $CH_3 \cdot CH{<}^{O \cdot C_2H_5}_{CN}$, entsteht bei der gleichen Rk. wie die obige Verb., wenn nicht im Sonnenlicht gearbeitet wird. Dasselbe hat Kp. 129—130°, D^{12}. 0,87, ist mischbar mit W.

II. Kapitel. *Derivate der Cyanalde oder Aldehydcyanhydrate* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 101; C. **95**. I. 479). Die in dieser Arbeit erwähnten Acidylverbb. haben folgende Eigenschaften: *Acetat des Cyanalds*, $CH_3 \cdot CH{<}^{C_2H_3O_2}_{CN}$, entsteht bei Einw. von Acetylchlorid auf Cyanald:

$$CH_3 \cdot CH<^{OH}_{CN} + C_2H_3OCl = CH_3CH<^{OC_2H_3}_{CN} + HCl,$$

F., Kp_{750}. 167°, D^0. 1,052, D^{14}. 1,032, l. in 25 Tln. W., Lsg. wird durch $AgNO_3$ nicht gefällt, ll. in A., Ä., Eg. Vf. berichtet über Verseifungsverss. mit dieser Verb. Bei Einw. von Alkalien bei 140° wird das bei der Verseifung zunächst regenerierte Cyanald in seine Elemente gespalten:

$$CH_3 \cdot CH<^{C_2H_3O_2}_{CN} + H_2O = CH_3CHO + C_2H_4O_2 + HCN.$$

Diese dreifache Spaltung der Verb. wird besonders augenscheinlich, wenn eine wss. Lsg. des Cyanaldacetats mit Ag-Acetat auf 140° erhitzt wird. Diese Spaltung, welche auch bei den höheren Verbb. eintritt, ist für diese Verbb. charakteristisch. Das Cyanaldacetat giebt mit HCl ein Chlorhydrat, $CH_3 \cdot CH<^{C_2H_3O_2}_{CN \cdot HCl}$. — *Cyanaldpropionat*, $CH_3.CH<^{C_3H_5O_2}_{CN}$, durch Einw. von Propionylchlorid auf Cyanald erhalten, F., Kp_{760}. 181—182°, D^0. 1,022, D^{18}. 1,004, l. in 30 Tln. W. — *Propylcyanaldacetat*, $C_3H_7 \cdot CH<^{C_2H_3O_2}_{CN}$, bildet sich bei Einw. von Acetylchlorid auf Propylcyanald (Gautier-Simpson), F., Kp_{764}. 183°, D^0. 1,019, $D^{13,5}$. 1,006, swl. in W. — *Isobutylcyanaldacetat*, $(CH_3)_2CH \cdot CH<^{C_2H_3O_2}_{CN}$. Darst.: Isobutylcyanald wird langsam mit Acetylchlorid versetzt und allmählich erhitzt. Die Verb. ist eine Fl., Kp_{187}. 187°, Kp_{762}. 189°, swl. in W. — *Acetylmilchsäureamide* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 825; C. **96**. I. 199).

III. Kapitel. *Synthese von Säureamiden, -chloriden und -fluoriden.* Über den wesentlichen Inhalt dieses Kapitels wurde auch bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 1155; C. **96**. I. 363; C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 243; C. **96**. I. 592) berichtet. Nicht erwähnt war folgende neue *Darstellung von Äthylmilchsäureamid:* Ein Gemisch des Äthylmilchsäurenitrils mit 3—4 Mol. Essigs. wird in der Kälte mit HCl gesättigt. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH<^{OC_2H_5}_{CN} + C_2H_4O_2 + HCl = CH_3 \cdot CH<^{OC_2H_5}_{CO \cdot NH_2} + C_2H_3OCl$$

Äthylmilchsäureamid, welches in dem Acetylchlorid und Eg. gel. bleibt, durch Dest. im Vakuum aber rein gewonnen wird, F. 64°. Das Cyanaldacetat verwandelt sich unter denselben Bedingungen in Acetylmilchsäureamid, gleichzeitig entsteht aber auch Acetylmilchsäureacetamid (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 825; C. **96**. I. 199). — *Bemerkungen über die Esterifizierung der Alkohole.* Vf. nimmt an, daſs bei der Esterifizierung von Alkoholen durch SS. beim Einleiten von HCl sich erst die Säurechloride bilden, welche dann lebhaft auf die Alkohole einwirken. Das bei der B. der Säurechloride entstehende W. wird von der HCl absorbiert unter B. von HCl + $2H_2O$. (Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 231—57. 4/10.) Hesse.

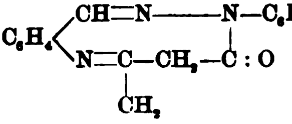
R. Walther und **O. Kausch**, *Beiträge zur Kenntnis des p-Amidobenzaldehyds. p-Amidobenzaldehyd* läſst sich durch salpetrige S. diazotieren und, nach Zerstörung der überschüssigen HNO_2 durch Harnstoff, mit Aminen und Phenolen kuppeln; Verss., die Carbonylgruppe in dieser Diazoverb. mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. reagieren zu lassen, führten nicht zu brauchbaren Verbb. Die Amidogruppe des p-Amidobenzaldehyds reagiert zwar mit CS_2, die entstehende Verb. war aber so schwer angreifbar und unl. (entsprechend der swl. Modifikation des Aldehyds selbst), daſs sie sich nicht in das Senföl umwandeln lieſs. — Die COH-Gruppe des

p-Amidobenzaldehyds reagiert unter bestimmten Bedingungen mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Aminen normal, bei Anwendung von Diaminen treten immer 2 Mol. mit 1 Mol. Aldehyd in Rk. Aus dem Oxim u. dem Phenylhydrazon wurden mit CS_2, mit Acetessigester und mit Senfölen die erwarteten Kondensationsprodukte gewonnen. p-Amidobenzaldehyd selbst reagiert mit Senföl nicht. — Die unl. Modifikation des p-Amidobenzaldehyds kann ein Kondensationsprodukt:

$$2C_6H_7(NH_2)CHO = C_6H_4<{C{=}N \atop N{=}C}>C_6H_7 + 2H_2O$$

oder ein Polymeres sein.

p-Amidobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4(NH_2)^4 \cdot CH{=}N.NH.CHC_6H_5{}^1$, bildet sich durch überschüssiges Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. Gelbe, glänzende Blättchen aus A.; F. 175°; unl. in W. und Lg., l. in Mineralss., Eg., A. und Bzl. Durch Einw. von Acetanhydrid entsteht eine Diacetylverb.; die Monoacetylverb. erhält man durch Zusammenschmelzen mit 1 Mol. Acetamid. — *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{11}N_3(CO \cdot CH_3)_2$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 211°. — *Monoacetylverbindung*, $C_{13}H_{12}N_3(COCH_3)$, gelbe Blättchen aus A., F. 155°; wl. in W. — *Benzoyl-p-amidobenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Verschmelzen mit Benzoës. gewonnen, gelbe Blättchen aus A., F. 159—160°. — *Benzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_4(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht aus den Komponenten bei 100° unter Zugabe von wenig A.; kleine, gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 140°. — *o-Oxybenzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_4(N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, rote, goldglänzende Blättchen aus A.; F. 173—174°; ll. in Eg., unl. in W. — *p-Benzylidenphenylhydrazonsulfocarbanil*, $C_6H_4(NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5) \cdot CH : N : NH \cdot C_6H_5$, entsteht aus dem Phenylhydrazon und Phenylsenföl bei 100°; weifse, mikrokrystallinische M.; F. 220—221°; unl. in A. — *p-Benzylidenphenylhydrazonallylsulfoharnstoff*, $C_6H_4(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5)CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, wie das Phenylderivat gewonnen; gelblich weifse Blättchen aus A.; F. 136°; unl. in W. — Bei der Einw. von CS_2 auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon reagieren bei 80—100° im Rohr 2 Mol. Hydrazon mit 1 Mol. CS_2 unter B. einer swl. *Verbindung*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$, gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. 220°; in allen gebräuchlichen Mitteln wl. Bei dem Kp. des CS_2 findet keine Rk. statt, bei 130—140° tritt Verkohlung ein. — Die Einw. von Acetessigester auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon führte bei 120—130° zu einer *Verbindung:*

$C_{17}H_{15}N_3O_2 =$  (?);

dunkelrote, metallisch glänzende Blättchen aus Bzl., F. 195°. Bei der Behandlung mit CH_3J bei 100° entstand hieraus eine unl., schwarze Substanz.

p-Amidobenzylidenanilin, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, wird durch Eintragen von p-Amidobenzaldehyd in eine sd. Lsg. von salzsaurem Anilin u. Ausfällen oder direkt aus den Komponenten gewinnen. Gelbe Blättchen aus A., F. 110°; l. in SS., unl. in Alkalien; kochende SS. spalten die Verb.; CS_2 liefert bei 130° eine gelbgrüne, unl. Verbindung.

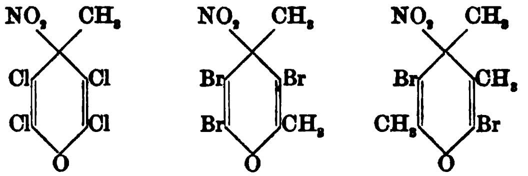
p-Amidobenzaldoxim, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH : NOH$, läfst sich leicht durch Eintragen des Aldehyds in eine sd. wss. Lsg. von NH_4OCl gewonnen; das Oxim wird dann in der Kälte mit Alkalien abgeschieden.

Di-p-amidodibenzylidenhydrazon, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, wird durch Kochen des Aldehyds mit Hydrazinsulfatlsg. und Ausfällen mit NaOH gewonnen; gelbe Blättchen aus A.; F. 245°; unl. in W.

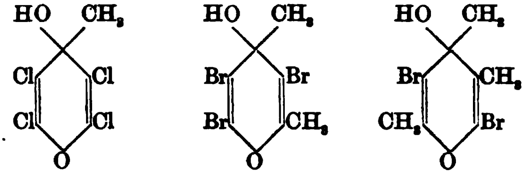
p-Amidobenzylidendi-p-amidoazobenzol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5)_2$, entsteht aus dem Amidoaldehyd u. p-Amidoazobenzol durch Kochen in Eg.-Lsg. und Fällen mit NaOH. Rote Nadeln aus A.; F. 115°; l. in SS. mit roter Farbe. Bei der Reduktion spaltet sich die Verb. vollständig in p-Amidobenzaldehyd, Anilin und p-Phenylendiamin. (Analog verhält sich das *Kondensationsprodukt* von *m-Nitrobenzaldehyd* mit *m-Nitranilin* bei dem Vers., es zu reduzieren.)

Die *Diazotierung* des *p-Amidobenzaldehyds* gelingt, wenn er fein gepulvert in verd. Salzs. oder Salpeters. suspendiert und dann $NaNO_2$ unter guter Kühlung hinzugegeben oder Salpetrigs. hinzugeleitet wird; man filtriert vom unveränderten Aldehyd ab und zerstört in den Fällen, wo sie schädlich ist, die Salpetrigs. durch konz. Harnstofflsg. Salpetersaurer p-Diazobenzaldehyd liefert beim Kochen mit W. *Nitro-p-oxybenzaldehyd*, F. 138°. *Diazoamidobenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)N : N : NH \cdot C_6H_4CHO$, bildet sich bei längerem Stehen der Lsg. von 2 Mol. Amidobenzaldehyd und 1 Mol. $NaNO_2$ in Eg. als rotbrauner Nd. Goldgelbe Blättchen aus Bzl. mit Lg.; F. 135°; l. in h. A., ll. in Bzl., wl. in h. Lg. — Das *Hydrazin* des p-Amidobenzaldehyds wurde nach der FISCHER'schen Methode zu gewinnen versucht, ist aber sehr zersetzlich. — *Kuppelung* des *p-Diazobenzaldehyds*. 1. Mit *Anilin: Verbindung* $C_6H_4(CHO) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, rötlich gelbe Blättchen aus A., F. 157°. — 2. Mit *p-Toluidin: Verbindung* $C_6H_4(COH) \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, rötlich braune Blättchen aus A., F. 145°. — 3. Mit *p-Phenylendiamin*, verläuft anormal unter starker Gasentw. beim Zusatz von Natriumacetat; es entsteht eine Verb., die aus A. durch Ä. in grünschimmernden, violetten Blättchen fällt; sie hat keinen F. und ist in den meisten Mitteln unl. (Auch die Einw. von Hydroxylamin u. Phenylhydrazin auf die Diazoverb. gab keine brauchbaren Substanzen.) — 4. Mit *Phenol: p-Oxyazobenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1 \cdot N^4 : N^4 \cdot C_6H_4(OH)^1$; rote, glänzende Blättchen aus A., F. 195°; l. in Alkalien mit karminroter Farbe; giebt mit konz. H_2SO_4 dunkelorange Färbung. — 5. Mit *Resorcin: Dioxyazobenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1 \cdot N^4 : N \cdot C_6H_3(OH)_2^{1,3}$, rote Blättchen, zers. sich über 300°. — 6. Mit *Salicylaldehyd: Verbindung* $C_6H_4(CHO)^1 \cdot N^4 : N^4 \cdot C_6H_3(CHO)^1 \cdot OH^2$, gelbe Blättchen aus A., F. 180°. (J. pr. Chem. [2] **56**. 97 bis 123. 14/9. [Juni.] Dresden. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) RASSOW.

Th. Zincke, *Über Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride und Ketobromide.* Bei Einw. von Salpeters. auf Tetrachlor-p-kresol, Tribrom-m-xylenol und Dibrompseudocumol entstehen nach den Unterss. von Vf., SCHNEIDER und WIEDERHOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3121; C. **96**. I. 427; s. a. AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 755; C. **97**. I. 918) zunächst die Nitroketone:

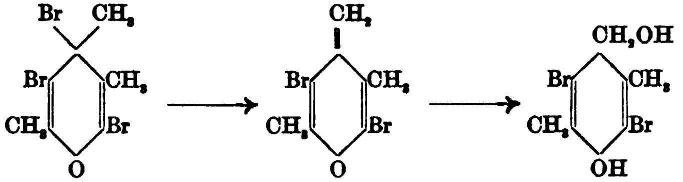


welche hierauf sekundär beim Erhitzen für sich unter Entw. roter Stickoxyde oder beim Kochen mit Essigs. in die Oxyketone:



übergehen. Diese haben einen chinonartigen Charakter, u. ist von ihnen die erstere Verb. in Alkalien lösl., die beiden anderen nicht, so dafs durch das Vorhandensein eines Methyls an Stelle des Halogens die sauren Eigenschaften herabgedrückt zu sein scheinen. Die B. derselben mittels Essigs. geschieht wohl durch Verseifung, während jene beim Schm. der Nitroketoverbb. kompliziert verläuft.

Das von Auwers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2888; C. **96**. I. 30) aus Pseudocumenol mittels Brom erhaltene „abnorme Dibrompseudocumenolbromid" giebt nach Vf. mit W. ein Oxyderivat, welches von dem Oxydationsprod. aus Dibrompseudocumenol verschieden ist. Das Oxyderivat erscheint als ein Derivat des p-Oxybenzylalkohols, welches aus dem Dibrompseudocumenolbromid unter Auftreten eines Zwischenprod., eines additionsfähigen Methylenchinons, entstehen kann:

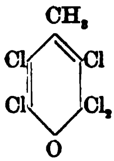


Das Methylenchinon kann aufser W. auch Essigs., Alkohole, Anilin etc. addieren, und erklärt sich so die aufserordentliche Reaktionsfähigkeit des „abnormen Dibrompseudocumenolbromids."

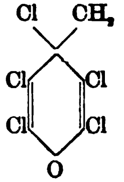
Die sowohl mit den Bromiden als auch mit den Oxydationsprodd. zur Isolierung der angenommenen Zwischenprodd. vom Vf. angestellten Versuche waren bis jetzt ohne Erfolg.

Die weiteren Verss. des Vf's. ergaben Folgendes: Chlor wirkt in Eg.-Lsg. auf Tetrachlor-p-kresol unter B. des Ketochlorids (I.), $C_6Cl_5(CH_3)O$ (grofse Krystalle), welches nicht die Reaktionsfähigkeit der Auwers'schen Bromide besitzt, d. h. nicht an Stelle von Chlor OH, OCH_3 etc. aufnimmt.

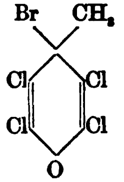
I.



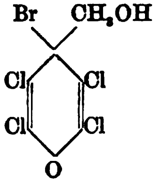
II.



III.

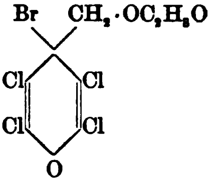


IV.

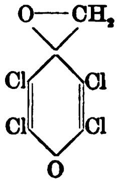


Wirkt dagegen Chlor bei höherer Temperatur ohne Anwendung eines Lösungsmittels auf Tetrachlor-p-kresol, so resultiert die reaktionsfähige Verbindung (II.), $C_6Cl_5(CH_3)O$ (Nadeln). Leichter als letzteres Tetrachlorketochlorid läfst sich das reaktionsfähigere Bromtetrachlorid (III.) darstellen. Dieses wird durch Salpeters. zu dem Körper (IV.) oxydiert, welcher die Acetylverb. (V.) liefert und ferner mittels

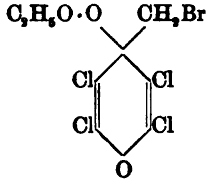
V.



VI.



VIII.

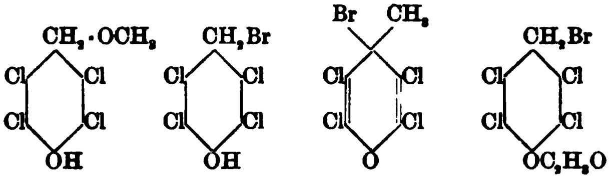


Alkali oder Alkalicarbonat unter Verlust von HBr das Äthylenoxydderivat (VI.) (weiße Flocken) giebt, daß seinerseits beim Erhitzen mit Acetylbromid ein von der obigen Acetylverb. (V.) verschiedenes Acetylderivat (VII.) resultieren läßt.

Ähnlich waren die Ergebnisse bei der Bromierung der Methoxylverb. (VIII.), indem statt des zu erwartenden Phenolderivates (IX.), das isomere Ketobromid (X.) resultierte.

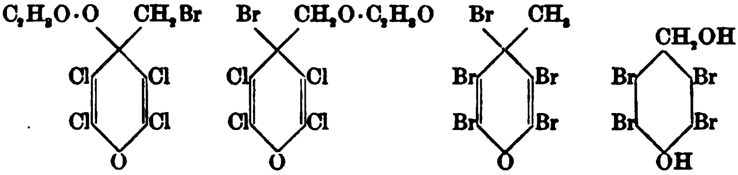
Dieses Ketobromid kann aber unter gewissen Umständen, z. B. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in der Oxyform (IX.) reagieren, indem hierbei das Acetyl-

VIII. IX. X. XI.

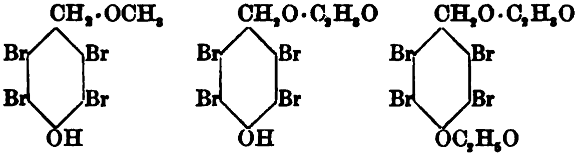


derivat (XI.) resultiert. Hieraus kann man schließen, daß diese so eigenartigen Bromide Verbb. sind, welche einerseits als Ketobromide, andererseits als Phenole zu reagieren vermögen. Giebt man daher dem Ketobromid die Phenolformel, so kommt man für die beiden obigen Acetylderivate (V. und VII.) zu den entgegengesetzten Formeln (XII. und XIII.)

XII. XIII. XIV. XV.

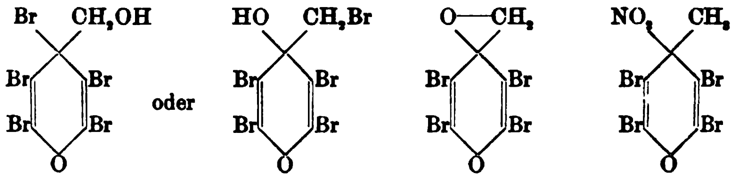


Das aus Tribrom-p-kresol durch Erhitzen mit Brom resultierende, dem Tetrachlorketobromid entsprechende Bromderivat (XIV.) gleicht in seinem Verhalten der Chlorverb., indem ein Bromatom leicht unter B. von Derivaten des Tetrabrom-p-oxybenzylalkohols (XV.) austauschbar ist. Von letzteren wurden folgende Verbb. dargest.:



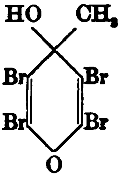
Das Ketobromid wird mittels Essigs. u. Salpeters. zu der Oxyverb. (XVI.) oxydiert, welche mit Alkali ein Äthylenoxydderivat (XVII.) giebt. — Als Zwischenprod.

XVI. XVII. XVIII.

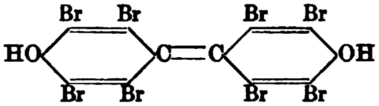


tritt bei der Überführung des Tribrom-p-kresols in das Ketobromid Tetrabrom-p-kresol auf, welches als Analogon des Tetrachlorderivates mit Salpeters. ein Nitroketon (XVIII.) u. ein Oxyketon (XIX.) giebt, welch' letzteres in das Stilbenderivat (XX.) übergeführt werden kann. Das Tribrom-p-kresol läfst sich auch in ein in Alkali unl. Tetrabromderivat (XXI.) überführen.

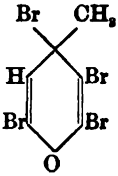
XIX.



XX.

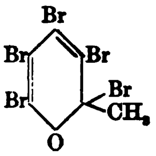


XXI.

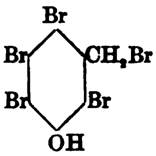


Auch das o-Kresol und das m-Kresol werden in eine Pentabromverb. übergeführt, von welchen die erstere (XXII.) als unbeständig und in Alkali unl. sich wie ein Ketobromid der p-Reihe, die m-Verb. (XXIII.) als lösl. in Alkalien und beständige Verb. sich wie ein Phenolderivat verhalten.

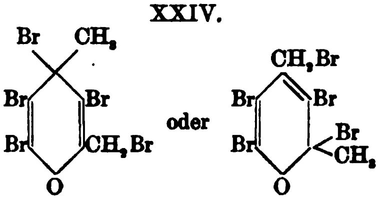
XXII.



XXIII.

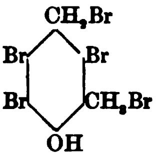


XXIV.

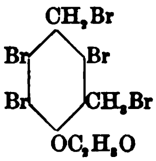


Verss. in der Xylenolreihe ergaben, dafs sich das Tribrom-m-xylenol gegenüber HNO_3 wie Tetrachlor- oder Tetrabrom-p-kresol verhält, indem ein Nitro- und ein Oxyketon entstehen. Dem aus dem Tribrom-m-xylenol mittels Brom sich bildenden Pentabromid kommt die Formel XXIV., resp. die Phenolformel XXV. zu.

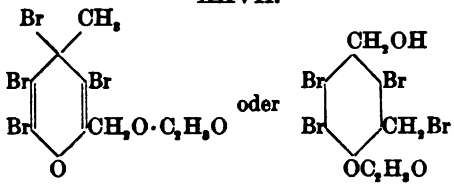
XXV.



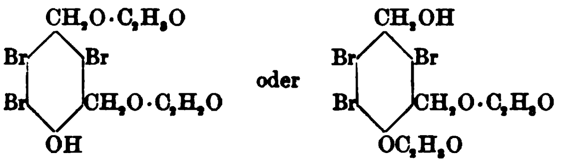
XXVI.



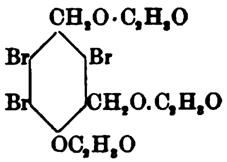
XXVII.



XXVIII.



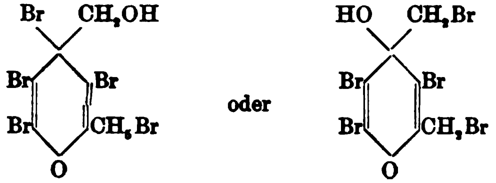
XXIX.



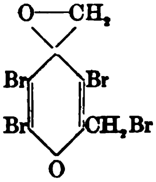
Das Pentabromid liefert mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung* XXVI., ferner durch Austausch von 1 Br gegen $C_2H_3O \cdot O$ ein Monacetat (XXVII.) (unl. in Alkali), ferner durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eg. das Auwers'sche *Diacetat* (XXVIII.) (l. in Soda) und schliefslich durch Einw. von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid das *Triacetat* (XXIX.).

Das mittels Salpetersäure erhaltene Oxydationsprod. (XXX.) des Xylenolpentabromids giebt ein gut charakterisiertes Acetylderivat u. mittels Alkalien unter HBr-Austritt ein indifferentes Oxyd (XXXI.), welches durch Addition von Bromacetyl in

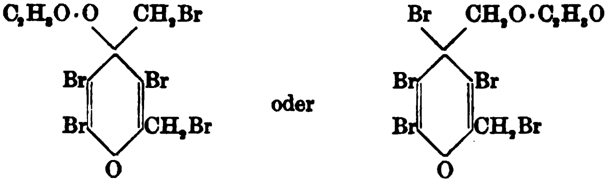
XXX.



XXXI.



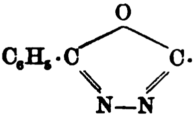
XXXII.



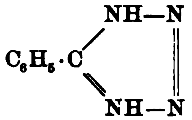
die Verb. XXXII. übergeht. Letztere ist wie bei den p-Kresolderivaten von dem Acetylderivat des Oxydationsprod. verschieden. (J. pr. Chem. [2] **56**. 157—78. Okt. [Aug.] Marburg a/L.) Wachter.

A. Pinner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.* Die vorliegende Arbeit, welche das kürzlich vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1871; C. **97**. II. 752) über den gleichen Gegenstand mitgeteilte in ihrem theoretischen Teil ergänzt u. erweitert, beschäftigt sich experimentell mit den Einwirkungsprodd. des Hydrazins auf den *Benzimidoäther*, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$. Da diese Rk. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2126; **27**. 985. 3273; C. **93**. II. 812; **94**. I. 999; **95**. I. 154) eingehend studiert wurde, so ist über die bei derselben erhaltenen Körper nur noch folgendes nachzutragen: Von den Salzen des im reinen Zustand nicht isolierbaren, öligen *Benzenylhydrazidins*, $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot NH_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 991; C. **94**. I. 999), wurde noch das Chlorhydrat, $C_7H_9N_3 \cdot HCl$, beim Verdunsten seiner äther. Lsg. in Form grofser, glasglänzender, in W. und A. sll. Prismen gewonnen, das Pt-Salz als gelbe, wl. und sehr leicht zers. Prismen. — F. des Pikrats 163°. —

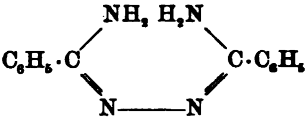
I.



II.



III.

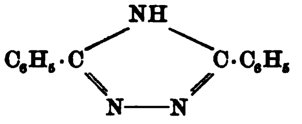


Das *Benzoylbenzenylhydrazidin* ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher es unter Wasserabspaltung in Diphenyltriazol (IV.) übergeht, $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(OH) \cdot C_6H_5$, zu formulieren. Seine Salze sind leicht zers. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$. — Die Benzoylverb. reduziert Fehling'sche Lsg. auch beim Kochen nicht; von salpetriger S. wird sie in *Diphenyldiazoxol* (I.; als Diphenyl-, bezw. Dibenzenylisazoxim oder Diphenylbiazoxol bereits l. c. beschrieben; vgl. auch w. u.) übergeführt, eine Substanz, welche auch infolge intermediärer B. der in Rede stehenden Benzoylverb. aus dem Dibenzenylhydrazidin (III.; s. u.) u. $NaNO_2$ in salzsaurer Lsg. erhalten wird. — Über die Kondensationsprodd. des Benzenylhydrazidins mit Aldehyden,

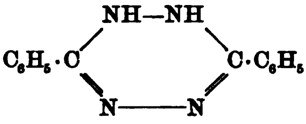
speziell mit Glyoxal, sowie über die Umwandlung in *Phenyltetrazol* (II.) ist schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 994; C. **94**. I. 999) berichtet worden.

Die B. von *Dibenzenylhydrazidin* (III.) erfolgt glatt, wenn man auf das aus $1^1/_2$ Mol. Sulfat in Freiheit gesetzte Hydrazin etwa 2 Mol. Benzimidoäther einwirken läßt. [*Gemischte Dihydrazidine* werden dementsprechend erhalten durch Umsetzung von $1^1/_2$ Mol. Hydrazin mit je 1 Mol. zweier verschiedener Imidoäther.] — Das Dibenzenylhydrazidin (Beschreibung s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2130; C. **93**. II. 812) liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht, wie (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 997; C. **94**. I. 999) angegeben ist, eine Diacetylverb., sondern Diphenyltriazol (IV.), bezw. dessen Acetylverb. — Durch $NaNO_2$ wird es in essigsaurer Lsg. in Benzenylhydrazidin (s. o.) und Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, gespalten, in salzsaurer Lsg. in Benzoylbenzenylhydrazidin, bezw. in die Verb. $C_{14}H_{15}N_4O_2Cl$ (*Nitrosobenzoylbenzenylhydrazidinchlorhydrat* [?]; vergl. hierüber Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1000; C. **94**. I. 1000) und weiterhin in Diphenyldiazoxol (I.) übergeführt. Letztgenannter Körper entsteht immer als Hauptprod., wenn man in Ggw. von HCl sehr viel Nitrit anwendet, oder aber das Reaktionsgemisch mehrere Tage sich selbst überläßt. — Das bereits in den beiden früheren Arbeiten des Vf.'s erwähnte *Diphenyltriazol* (IV.)

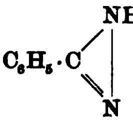
IV.



V.

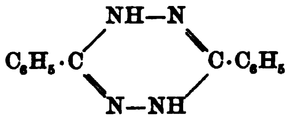


VI.

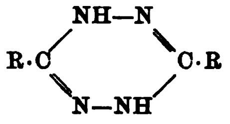


stellt man am bequemsten durch Kochen des Dihydrazidins (III.) mit Eg. dar; sein normales *Ag-Salz*, $C_{14}H_{10}N_3Ag$, als körniger, unl. und kaum lichtempfindlicher Nd. (Zersetzungspunkt oberhalb 250°), beim Vermischen der alkoh. Lsgg. von $AgNO_3$ u. dem Triazol erhalten, geht beim Zusatz von verd. Salpeters. in das basische Salz $C_{14}H_{10}N_3 \cdot Ag \cdot C_{14}H_{11}N_3$ über, welches aus verd. HNO_3 in sehr dünnen Nadeln krystallisiert und sich zwischen 140—170° zers. — *Diphenyldihydrotetrazin* (V.) zuerst

VII.

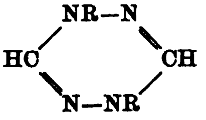


VIII.

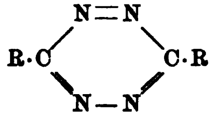


Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2132 (C. **93**. II. 812), dann Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1002 (C. **94**. I. 1000) näher beschrieben, ergiebt bei 15 Min. langem Kochen mit 10—12 Tln. 25%ig. Salzs., neben Diphenyldiazoxol (I.) *Diphenylisodihydrotetrazin* (VII.) [Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1004; C. **94**. I. 1000. Als *Benzenyliminonitril* (VI.) be-

IX.



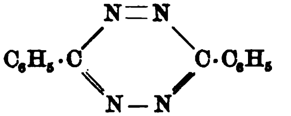
X.



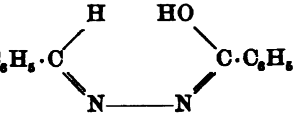
reits Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2131; C. **93**. II. 812 erwähnt], dessen *Jodmethylat*, $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$, gelbliche, in A. ll., in W. oder Ä. unl. Prismen vom F. 150° bildet. — Zur Nomenklatur der Tetrazine schlägt Vf. vor, die von ihm erhaltenen Substanzen (VIII.) als c-Isodihydrotetrazine, die von RUHEMANN (J. Chem. Soc.

London **53**. 850; **55**. 242; **57**. 50; C. **88**. 1612; **89**. I. 512; **90**. I. 317) aus Hydrazinen und $CHCl_3$ erhaltenen (IX.) als n-Isodihydrotetrazine zu bezeichnen und den Namen Tetrazine für Verbb. vom Typus X. zu reservieren. — Das *Diphenyltetrazin* (XI.), am leichtesten darstellbar durch Stehenlassen seiner A.- oder Acetonlsg. an der Luft, ist bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2133; C. **93**. II. 812) beschrieben worden; die aus ihm durch alkoh. KOH erzeugte farblose *Verbindung* $C_{14}H_{12}N_2O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1008; C. **94**. I. 1000) bezeichnet Vf. jetzt als *Benzoylbenzylidenhydrazid* (XII.). — Das *Diphenyldihydrotriazol* (XIII.) wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2134; **27**. 1008; C. **93**. II. 812; **94**. I. 1000) als Verb. $C_{14}H_{13}N_3$ oder

XI.

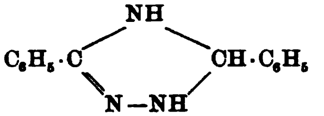


XII.

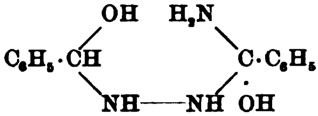


Dibenzimidin erwähnt und (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1876; C. **97**. II. 753) eingehend charakterisiert. Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Erweicht bei 212°, schm. bei 220° und zers. sich bei wenig höherer Temperatur. — Nitrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HNO_3 + 2H_2O$; F. ca. 98°. — Die bei der Bereitung des Diphenyldihydrotriazols einmal (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2134) erhaltene *Verbindung* $C_{14}H_{17}N_3O_2 = C_{14}H_{13}N_3 + 2H_2O$, welche unter Abgabe von W. zwischen 70—130° schm., glaubt Vf., nicht als ein

XIII.



XIV.



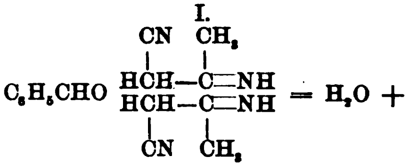
Hydrat des Dihydrotriazols ansehen zu sollen, da letzteres immer wasserfrei krystallisiert, vielmehr nimmt er als möglich an, daſs hier eine Substanz von der Konstitution XIV. vorliegt. (Liebig's Ann. **297**. 221—71. 13/9. [23/6.].) Stelzner.

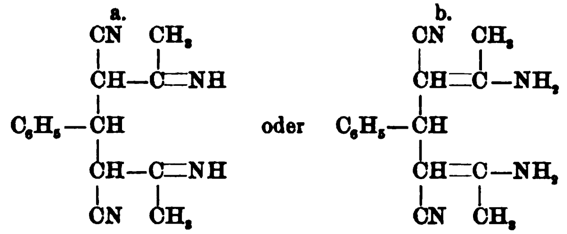
E. Mohr, *Über die Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehyde.* Die von E. v. Meyer (J. pr. Chem. [2] **52**. 101; C. **95**. II. 526) aufgefundene Rk. zwischen Diacetonitril und Benzaldehyd:

$$C_6H_5CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + NH_3 + C_{15}H_{13}N_3$$

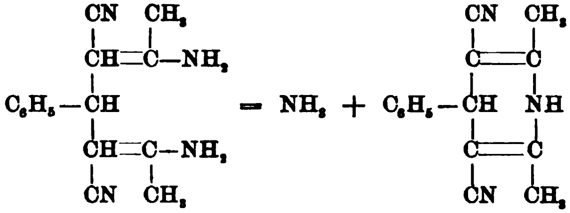
wurde vom Vf. genauer studiert. Danach verläuft die Rk. zwischen Diacetonitril u. Aldehyden (Benzaldehyd, Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal, Zimmtaldehyd u. Salicylaldehyd (?), während Phenylacetaldehyd keine leicht faſsbaren Prodd. giebt), so daſs zuerst 2 Mol. Diacetonitril sich mit 1 Mol. Aldehyd kondensieren (I.); durch ammoniakentziehende Mittel wird dann ein Pyridinring hergestellt (II.) (vergl. die Hantzsch'sche Pyridinsynthese). Dieses Pyridinderivat hat keine basischen Eigenschaften mehr, läſst sich nicht acetylieren, und die Cyangruppen konnten nicht verseift werden (vielleicht weil sie zwischen Methyl und Phenyl stehen. vgl. V. Meyer's Veresterungsgesetz):

I.





II.



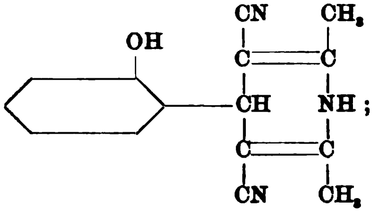
Benzylidendiamidokrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril, $C_{15}H_{16}N_4$ (s. I. a. und b.), bildet sich beim Verreiben von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Diacetonitril; bei gröſseren Quantitäten muſs man mit A. verdünnen. Farblose Krystalle aus A., F. 190° bei schnellem Erhitzen; wl. in Bzl. und in Ä., zl. in W., ll. in h. A. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzs. (nur bei kleinen Mengen glatt) oder mit Essigsäureanhydrid oder konz. Schwefels. (E. v. Meyer) Ammoniak ab u. geht über in *1,4-Dihydro-4-phenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,* $C_{15}H_{13}N_3$ (siehe Formel II.). Weiſses, krystallinisches Pulver aus A.; F. 204—206°; ll. in h. A. u. in h. Eg.; wl. in verd. Salzs. u. Schwefels. Löst sich in konz. Salzs. u. in Natronlauge in der Hitze unter Gelbfärbung und fällt beim Erkalten unter Entfärbung unverändert aus. — *p-Methoxybenzylidendiamidokrotonsäurenitril,* bezw. *-diimidoacetessigsäurenitril,* $C_{16}H_{18}N_4O = C_{15}H_{15}N_4(OCH_3)$, entsteht bei längerem Stehen von 2 Mol. Diacetonitril mit 1 Mol. Anisaldehyd und etwas Bzl., Prismen (aus W.) oder Nadeln (aus A.); F. 188—192° unter Gelbfärbung (bei raschem Erhitzen); wl. in Bzl., swl. in Ä. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet sich NH_3 ab, u. es entsteht: *1,4-Dihydro-4-p-methoxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,* $C_{15}H_{12}N_3(OCH_3)$. Schneeweiſse Nadeln aus A.; F. 215—216°; wl. in Ä., Bzl. und Lg., etwas l. in h. Chlf. — *m-Nitrobenzylidendiamidokrotonsäurenitril,* bezw. *-diimidoacetessigsäurenitril,* $C_{15}H_{15}N_4(NO_2)$, bildet sich aus m-Nitrobenzaldehyd und Diacetonitril (2 Mol.) beim Stehen in k. alkoh. Suspension. Citronengelbe Krystalle aus A.; F. 118—120° bei schnellem Erhitzen. — *Piperonylidendiamidokrotonsäurenitril,* bezw. *-diimidoacetessigsäurenitril,* $C_{15}H_{14}N_4(CH_2O_2:)$, wird erhalten, wenn man Piperonal mit 2 Mol. Diacetonitril wochenlang in alkoh. Lsg. stehen läſst. Nadeln aus A. oder W.; F. 210°; wl. in Bzl., Ä., Lg. und Chlf. — *Cinnamylidendiamidokrotonsäurenitril,* bezw. *-diimidoacetessigsäurenitril,* $C_9H_{11}N_4 \cdot (\cdot CH:CH \cdot C_6H_5)$, bildet sich in Form dicker Prismen beim Stehen von Zimmtaldehyd mit Diacetonitril in A. Kompakte Prismen aus A., die schon bei 70—72° verwittern und daher vielleicht Krystallalkohol enthalten; F. unscharf bei 155—160°; wl. in Bzl., PAe. und k. A. — Die Kondensation von *Salicylaldehyd* mit Diacetonitril liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine *Verbindung* $C_{18}H_{14}N_2O_2$ nach der Gleichung:

$$2HO \cdot C_6H_4CHO + C_4H_6N_2 = 2H_2O + C_{18}H_{14}O_2 \text{ (s. u.)},$$

dagegen entsteht beim Kochen der Komponenten in Eisessiglsg. das Pyridinderivat (neben $C_{18}H_{14}N_2O_2$), vermutlich unter intermediärer B. des Krotonsäurenitrils:

$$HO \cdot C_6H_4CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{16}H_{16}N_4O \text{ und}$$
$$C_{16}H_{16}N_4O = NH_3 + C_{15}H_{13}N_3O.$$

1,4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin:

$C_{15}H_{13}N_3O$ = 

wird von nebenher gebildetem $C_{18}H_{14}N_2O$ durch seine gröſsere Löslichkeit in A. getrennt. Farblose, mikroskopische Prismen aus A.; färbt sich bei 230—240° gelb und zers. sich bei 265—270°; unl. in W., Eg., Chlf., wss. NH_3, verd. H_2SO_4, wl. in k. Äthyl- und Methylalkohol. — *Verbindung* $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ist das Hauptprod. der Einw. von Salicylaldehyd auf Diacetonitril; wird durch fraktioniertes Krystallisieren aus A. gereinigt; F. 179—180°; ll. in Bzl., weniger ll. in s. A., unl. in k. A. Enthält keine Aldehydgruppe mehr und reagiert nicht mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat u. mit Eg. u. konz. Salzs. eine andere Verb. (Triacetylverb.?). *Monoacetylverbindung*, $C_{18}H_{13}N_2O_2(C_2H_3O)$, weiſse Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 170°; sll. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in s. Lg. Die Acetylgruppe spaltet sich beim Kochen mit A. leicht wieder ab. — *Triacetylverbindung* (?). Citronengelbe Krystalle aus Eg.; F. 209—211° unter Zers.; wl. in Chlf. und in Ä. Durch A. werden in der Hitze ebenfalls Acetylgruppen abgespalten. (J. pr. Chem. [2] **56**. 124—42. 14/9. Organ. Lab. der Techn. Hochsch. Dresden.) Rassow.

W. Lossen, *Über Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren.* (Zweite Abhandlung.) Im Verfolg seiner Unterss. (Liebig's Ann. **263**. 73; C. **91**. I. 1034) gelangt Vf. in Bezug auf die Dioxytetrazotss. zu folgenden Ergebnissen: 1. Eisenchlorid giebt mit einzelnen Dioxytetrazotss. charakteristische Farbenreaktionen. — 2. Die Zers. der freien Benzenyldioxytetrazots., wie ihrer Salze, geht im wesentlichen vor sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5CN_4O_2H = C_6H_5CN + N_2 + HNO_2.$$

3. Lsgg. von dioxytetrazotsauren Salzen zerfallen, mit starken Basen erhitzt, wie z. B. Benzenyldioxytetrazotsaures Kalium, in folgender Weise:

$$C_7H_5N_4O_2K = C_7H_5O_2K + 2N_2.$$

4. Die Benzenyl- und p-Tolenyldioxytetrazotss. lassen sich in die Amidine zurückführen, aus denen sie durch salpetrige S. entstehen. Bei der p-Tolenyldioxytetrazots. bekam der Vf. eine dem p-tolenyldioxytetrazotsaurem p-Tolenylamidin isomere Verb., das „*Rubamidid*". Die früher für die Dioxytetrazotss. aufgestellte Formel $C_xH_yC{<}^{N-NO}_{N=NOH}$ behält Vf. bei, wenn auch die Dioxytetrazotss. sich gegen Aminbasen, wie z. B. Anilin, gegen β-Naphtol, Resorcin etc. nicht so verhalten, wie andere Diazoverbb., was wohl aus der groſsen Anhäufung von Stickstoffatomen zu erklären ist. Die Zers. sub 3. erklärt Vf. nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5C{<}^{-NNO}_{=NNOH} + H_2O = C_6H_5C{<}^{NH}_{N=NOH} + HNO_2.$$

$$C_6H_5C{<}^{NH}_{N=NOH} + HNO_2 = C_6H_5C{<}^{O}_{N=NOH} + H_2O + N_2.$$

$$C_6H_5C\begin{smallmatrix}O\\N{=}NOH\end{smallmatrix} = C_6H_5COOH + N_2.$$

Zum Schlufs bemerkt Vf., dafs der Rest — N_4O_2H der Dioxytetrazotss. sehr unbeständig ist, er läfst sich weder bromieren noch nitrieren, noch esterifizieren. (LIEBIG's Ann. **297**. 322—25. 13/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) ROTH.

W. Lossen und **Max Groneberg**, *Benzenyldioxytetrazotsäure.* Vff. untersuchen zunächst noch einmal die von LOSSEN und MIERAU schon beschriebenen Salze dieser S. mit Benzenylamidin, Kalium und Silber und stellen neu dar: das benzenyldioxytetrazotsaure Ammoniak, $C_7H_6N_4O_2NH_3$, bei 137° verpuffend, ll. in W. und A., das benzenyltetrazotsaure Anilin, $C_7H_6N_4O_2 \cdot C_6H_7N$, bei 93° verpuffend, unl. in Ä., swl. in W., das benzenyldioxytetrazotsaure p-Toluidin, $C_7H_6N_4O_2 \cdot C_7H_9N$, bei 105° verpuffend, zl. in A. Beim Vermischen einer Lsg. des benzenyldioxytetrazotsauren Kaliums mit Hydrazinsulfat bildet sich benzenyldioxytetrazotsaures Hydrazin, $2C_7H_6N_4O_2 \cdot N_2H_4$, bei 60° verpuffend, unl. in Ä., wl. in k. A. und k. W.; beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln wird das Salz teilweise zers. unter B. von benzenyltetrazotsaurem Ammoniak, — Benzenylamidin u. Benzonitril. Bei der Einw. von Dimethylanilin auf Benzenyldioxytetrazots. erhielten Vff. eine dunkel gefärbte *Base* von der Zus. $C_{24}H_{32}N_4O$, deren einheitliche Natur jedoch nicht bewiesen ist; beim Vermischen der Lsgg. von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit salzsaurem Phenylhydrazin benzenyldioxytetrazotsaures Phenylhydrazin, $C_7H_6N_4O_2 \cdot C_6H_8N_2$, bei 90° verpuffend, l. in A. Eisenchlorid erzeugt in Lsgg. der Salze der Benzenyldioxytetrazots. einen dunkel violettbraunen Nd., der beim Schütteln mit Ä. diesen dunkelrotbraun färbt, doch sind diese äther. Lsgg. sehr unbeständig. Verss., das Metallatom eines benzenyldioxytetrazotsauren Salzes durch Methyl oder Benzoyl zu ersetzen, waren ohne Erfolg, ebenso liefsen sich keine bromierten oder nitrierten Derivate darstellen. Vff. beschreiben die quantitative Zers. der Benzenyldioxytetrazots. bei Ggw. u. Abwesenheit überschüssiger Mineralss., die sie in Übereinstimmung mit der von LOSSEN und MIERAU aufgestellten Gleichung finden; es gelang ihnen ferner, aus Benzenyldioxytetrazots. *Benzenylamidin* zu regenerieren, ohne jedoch diese Rk. erklären zu können, sowie durch Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 *Benzenyloxytetrazotsäure* darzustellen, F. 175°. (LIEBIG's Ann. **297**. 325—49. 13/9. [2/8.].) ROTH.

W. Lossen, Franz Hess, Carl Kirschnick und **Paul Schneider**, *p-Tolenyldioxytetrazotsäure. p-Tolenyldioxytetrazotsaure Salze:* p-Tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin, $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_8H_{10}N_2$, entsteht bei Einw. von Salpeters. auf die mit einander vermischten Lsgg. von salzsaurem p-Tolenylamidin und salpetrigsaurem Kalium. Dieses Salz ist zuerst von KIRSCHNICK (*Über p-Tolenyldioxytetrazotsäure und ihre an Sauerstoff ärmeren Derivate*"; Dissertation, Königsberg 1892) erhalten worden, auch SCHNEIDER („*Über p-Tolenyloxytetrazotsäure*"; Dissertation, Königsberg 1892), sowie HESS (*Über p-Tolenyldioxytetrazotsäure*"; Dissertation, Königsberg 1896) haben darüber gearbeitet. Das Salz existiert in zwei Formen, einer rhombischen u. einer von den Vff. rektangulär genannten Form. — p-Tolenyldioxytetrazotsaures Kalium, $C_8H_7N_4O_2K + H_2O$. Wird aus dem Amidinsalz durch Verreiben mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge erhalten, leicht explodierbar. — p-Tolenyldioxytetrazotsaures Ammoniak, $C_8H_8N_4O_2 \cdot NH_3$, entsteht in farblosen Krystallen aus einer wss. Lsg. des Kaliumsalzes durch eine Salmiaklsg. im Überschufs. p-Tolenyldioxytetrazotsaures Pyridin, $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_5H_5N$, sowie die Hydroxylamin-, Anilin-, Barium- und Silbersalze sind wenig beständig. Eisenchlorid erzeugt eine ähnliche Farbenrk., wie mit benzenyldioxytetrazotsauren Salzen. Ein Vers., die freie p-Tolenyldioxytetrazots. durch Zers. ihres Silbersalzes zu erhalten, war erfolglos. (LIEBIG's Ann. **297**. 349—53. 13/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) ROTH.

W. Lossen u. **Franz Hess**, *Zersetzung des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums durch Salzsäure.* Vff. gelangten bei der Zers. des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums durch HCl zu einer allerdings nicht einheitlichen Substanz, deren Verhalten gegen Chlf. und gegen Ammoniak näher untersucht wurde. Neben Tolunitril, geringen Mengen von Toluyls. wurden als Zersetzungsprodd. isoliert: p-Tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin, $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_8H_{10}N_2$, und ein von den Vff. *Rubamidid* genannter Körper von gleicher prozentischer Zus., aber ganz verschiedenen Eigenschaften, wie das obige Amidin. Vff. halten das Rubamidid, bei 60—65° explodierend, l. in kochendem A. u. in kochendem W., für ein Mononitroso-p-tolenylamidin. (Liebig's Ann. **297**. 354—70. 13/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) Roth.

W. Lossen und **Franz Bogdahn**, *Phenylglykolenyl- und Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure.* Die freien SS. konnten ebensowenig wie andere Dioxytetrazotss. erhalten werden, und beschreiben Vff. folgende Salze und Derivate: Das phenylglykolenyldioxytetrazotsaure Phenylglykolenylamidin, $C_6H_5CHOHCN_4O_2H-C_6H_5CHOH CN_2H_3$, das Kaliumsalz, $C_8H_7N_4O_3K$, Bariumsalz, $(C_8H_7N_4O_3)_2Ba$, letzteres weniger explosiv, als das Kaliumsalz, das Silbersalz, $C_8H_7N_4O_3Ag$, das Anilinsalz, $C_8H_8N_4O_3-C_6H_7N$. Die Zers. der Lsgg. des Kaliumsalzes verläuft analog derjenigen anderer Dioxytetrazotss., und zwar nach der Gleichung:

$$3C_8H_8N_4O_3 = 3C_8H_7NO \text{ (Mandelsäurenitril)} + 3N_2 + 2NO + HNO_2 + H_2O.$$

Durch Oxydation des phenylglykolenyltetrazotsauren Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganat entsteht das phenylglyoxenyldioxytetrazotsaure Kaliumsalz, $C_6H_5CO CN_4O_2K$, dessen Lsg. in W., noch 1 Teil in 1000 Teilen W., deutlich süfs schmeckt. Phenylglyoxenyldioxytetrazotsaures Silber, $C_6H_5COCN_4O_2Ag$, auch explosiv, fiel auf Zusatz von Silbernitrat zur Lsg. des Kaliumsalzes als voluminöser, gelblichbrauner Nd. aus. Die Zers. des phenylglyoxenyldioxytetrazotsauren Kaliums verläuft ganz analog der oben gegebenen Gleichung, neben N und Stickoxyd entsteht das Nitril der Benzoylameisens., C_6H_5COCN, das sich unter dem Einflufs des W. weiter in Benzoës. und Blaus. zersetzt. (Liebig's Ann. **297**. 371—80. 13/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.) Roth.

W. Lossen u. **Gustav Grabowski**, *β-Naphtenyldioxytetrazotsäure.* Im Verfolg ihrer Unterss. (**G. Grabowski**: *„Über die Einwirkung salpetriger Säure auf einige Amidine und über β-Naphtenylamidin“*, Dissertation. Königsberg 1892) stellten Vff. dar: Das β-naphtenyldioxytetrazots. β-Naphtenylamidin, $C_{10}H_7CN_4O_2HC_{10}H_7CN_2H_3$, swl. in Ä., k. W. und k. A., ll. in h. A., verpufft bei 180°, doch konnten bei der schlechten Ausbeute keine weiteren Unterss. angestellt werden. Vff. beschreiben noch das Kalium- und Silbersalz der β-Naphtenyldioxytetrazots., während sie bei Verss. mit Anisenylamidin, Succinamidin und Isophtalamidin bisher überhaupt keine Dioxytetrazotss. erhalten konnten. (Liebig's Ann. **297**. 380—85. 13/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.) Roth.

Léon Boutroux und **P. Genvresse**, *Über verschiedene Doppelchloride des Cinchonamins.* Aufser den von Arnaud (C. r. d. l'Acad. des sciences **93**. 593; C. **81**. 788) erhaltenen swl. Salzen des Cinchonamins wurden von den Vffn. folgende dargestellt: Chlorkadmiumdoppelsalz, $CdCl_2 \cdot 2(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)$, entsteht beim Vermischen von verd. wss. Lsgg. von $CdCl_2$ und Cinchonaminchlorhydrat als kryst. Nd., sll. in h. W., 100 ccm W. von 22° lösen 0,76 g, bei Zusatz von einigen Tropfen HCl wird auch diese geringe Menge ausgefällt. Die sehr glänzenden, rechteckigen Platten, in welchen diese Verb. krystallisiert, gleichen sehr den Krystallen des Cinchonaminnitrats. — Zinkchloriddoppelsalz, $ZnCl_2 \cdot 2(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)$, orthorhombische Prismen, 100 ccm W. lösen bei 22° 1,1 g, in Ggw. von HCl ist das Salz in W. vollkommen unl. — Kupferchloriddoppelsalz, $CuCl_2 \cdot 2(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)$, rote Krystalle, welche

durch h. W. zers. werden. — Bei der Einw. von Lsgg. von Ferrochlorid, Magnesium- und Calciumchlorid auf Lsgg. von Cinchonaminchlorhydrat entstehen nur Fällungen von Cinchonaminchlorhydrat. In sehr verd. Lsg., welche mit HCl angesäuert ist, wird Cinchonaminchlorhydrat durch Ca- u. Ba-Salz nicht gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 467—69. [27/9.*] Besançon. Univ.-Lab.) HESSE.

H. Beckurts und **J. Tröger**, *Über das ätherische Öl der Angosturarinde.* Das durch Wasserdampfdest. gewonnene Öl riecht und schmeckt aromatisch; es ist hellgelb gefärbt u. wird beim Stehen braun. D^{20}. 0,941; $[\alpha]_D$ = —50°; n_D = 1,506 24. Es ist in den üblichen organischen Mitteln ll.; es enthält keine Phenole, Aldehyde, Ketone und SS. Die Zerlegung des Öles durch fraktionierte Dest. erfolgt nur sehr schwierig, da auch unter vermindertem Druck Zers. eintritt. Es wurden gewonnen: 1. ein Terpen, Kp. 155—162° (Pinen?), 2. ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$: Galipenalkohol, 3. ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$: Galipen, 4. eine amorphe, gelbe Substanz aus dem Destillationsrückstand, wenn die Temperatur bei gewöhnlichem Druck nicht über 280° oder bei 92 mm Druck nicht über 200° gesteigert wurde; zersetzt sich bei 110—140° und ist sauerstoffhaltig; diese Substanz ist im Rohöl nicht enthalten, sondern entsteht bei der Destillation.

Galipenalkohol, $C_{15}H_{26}O$. Wurde nur einmal bei der Dest. des Rohöls unter gewöhnlichem Druck in leidlich reinem Zustand gewonnen, D^{20}. 0,9270; Kp. 260 bis 270° (Hauptmenge 264—265°); n_D = 1,506 24. Gelbliches, ziemlich leicht bewegliches Öl von aromatischem Geruch; optisch inaktiv. Spaltet sehr leicht W. ab und geht in das Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, über. Reagiert mit PCl_5 u. mit HNO_3. *Galipen*, $C_{15}H_{24}$, wird aus dem Galipenalkohol oder den Fraktionen des Rohöles, 250—280°, durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei 170° gewonnen; die letzten Spuren von Eg. lassen sich nicht durch Waschen, sondern nur durch häufiges Erwärmen auf 170° gewonnen; die letzten Spuren von Eg. lassen sich nicht durch Waschen, sondern nur durch häufiges Erwärmen auf 170° entfernen. Hellgelbes Öl, riecht nicht so stark, wie das Rohöl; D^{20}. 0,9110; Kp. 256—260° (Hauptmenge 258—259°); $[\alpha]_D$ = +18° (100 mm Schicht); n_D = 1,503 74; l. in den organischen Lösungsmitteln, außer Eg. — *Galipendihydrochlorid*, $C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$, B. beim Schütteln mit Chlorwasserstoff-Eg. unter Rotfärbung. Prismen, die durch Waschen mit Eg. und Essigester gereinigt werden; F. 114—115°. — *Galipendihydrobromid*, $C_{15}H_{24}\cdot 2HBr$. B. wie beim Dihydrochlorid; wasserhelle, glänzende, prismatische Nadeln; F. 123°. — Eine etwas höher (260 bis 265°) grünlich gefärbte Fraktion, die bei der Darst. des Galipens gewonnen wurde, bestand nach dem Ergebnis der HBr-Addition der Hauptmenge nach aus Galipen. (Festschrift der Techn. Hochschule zur Naturf.-Vers. **1897**. 207—24. Braunschweig.) RASSOW.

E. Erdmann, *Zur Kenntnis des Nelkenöls.* Die mit Kalilauge vom *Eugenol* (Kp_{12-13}. 123°; $Kp_{749,5}$. 252°; nach THOMS Kp. 246° im Kohlensäurestrom; nach WASSERMANN Kp. 247,5°; nach DAMMER Kp. 253°; nach der Kommission des deutschen Apothekervereins Kp. 253—254°; wasserhelle Fl.; färbt essigs. β-Naphtylaminpapier gelb) befreiten Nelkenölbestandteile (Échappés) (D^{21}. 0,9895; Kp. 125 bis 150° im Vakuum) sind noch sauerstoffhaltig, zeigen keinen konstanten Kp. und ein niedrigeres spezifisches Gewicht als das Nelkenöl ($D^{20,5}$. 1,0519; Kp_8. 123—145°, SCHIMMEL und Co.) selbst. Beim Behandeln mit alkoh. Kali wird letzteres sauerstofffrei. Das Nelkenstielöl hinterläßt bei Behandlung mit verd. wss. Kalilauge dagegen nur Sesquiterpen ($D^{18,5}$. 0,9050; Kp_{13-14}. 123—125°).

Die Échappés lieferten mit alkoh. Kalilauge und Zusatz von W. in Ä. übergehendes *Caryophyllen*, $C_{15}H_{24}$ (D^{24}. 0,9038; Kp_{752}. 258—259°; Kp_{12}. 123—124°) und in der alkal. Fl. zurückbleibende Essigs. und Eugenol, welche im Nelkenöl als *Aceteugenol*, $C_{12}H_{14}O_3$ (D^{15}. 1,0842; F. 29°; $Kp_{3,5}$. 145—146°; Kp_{752}. 281—282°, statt nach

TIEMANN Kp. 270°; rhomb., farblose, Tafeln aus A.; Geruch schwach gewürzhaft) vorhanden waren. Da nach der THOMS'schen Eugenolbestimmung als Benzoyleugenol (mittels Benzoylchlorid) die als Aceteugenol vorhandene Menge nicht oder nur zum kleinen Teil mitbestimmt wird, so muſs man letzteres zuvor mit Natronlauge (22° Bé.; 3 Minuten; 100°) verseifen, wobei Vf. einen Gehalt von ca. 2,1—2,6°/₀ Eugenolacetat in den verschiedenen Nelkenölproben feststellte. Zum Unterschied von dem Nelkenöl fand Vf. im Nelkenstielöl kein Aceteugenol. Ein weiterer Bestandteil des Nelkenöls, die Salicyls., wurde schon von SCHEUCH (LIEBIG's Ann. **125**. 14) entdeckt und ist wahrscheinlich als Acetsalicyls. an Eugenol gebunden.

Der spezielle Geruch des Nelkenöls wird durch die bei der Dest. den Vorlauf bildenden niedrigst sd. Anteile bedingt, in welchen nach den Handelsberichten der Firma SCHIMMEL und Co. Normalamylmethylketon und Furfurol gefunden wurden, welch' letzteres auch Vf. feststellte. Das Furfurol läſst sich sowohl durch die Xylidinrk. (intensive Rotfärbung; H. SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 540; C. **87**. 580), als auch noch besser mittels β-Naphtylamin (5 g) in Eg. (20 ccm) nachweisen. Einige Tropfen dieser Lsg. geben auf Filtrierpapier mit einem Tropfen Furfurolhaltige Fl. intensiv blaurote Färbung (bei einer Verd. von 1 : 100 000 noch deutlich bemerkbar). Auch Nelkenstielöl giebt diese blaurote Farbenrk. Schlieſslich sei noch eine phenolartige harzige Substanz erwähnt, welche beim Abtreiben des Eugenols mit Wasserdämpfen zurückbleibt. (J. pr. Chem. [2] **56**. 143—56. Okt. 97. Halle a/S. ERDMANN'sches Privatlaboratorium.) WACHTER.

J. Tröger, *Über die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen.* Im Verfolg einer vom Vf. mit A. HINZE veröffentlichten Arbeit über die Umwandlung von Dibromadditionsprodd. ungesättigter Sulfone durch W. (J. pr. Chem. [2.] **55**. 202; C. **97**. I. 992) wurde die Einw. von K_2S und KSH auf dieselben Substanzen studiert. Die nach der Gleichung I. erwarteten Sulfide wurden in den meisten Fällen (ausgenommen Phenylallylsulfondibromid) gewonnen:

I.

$$\begin{array}{l} R\cdot SO_2\cdot CH_2 \\ \quad | \\ \quad CHBr \\ \quad | \\ \quad CH_2Br \end{array} + K_2S = 2KBr + \begin{array}{l} R\cdot SO_2\cdot CH_2 \\ \quad | \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CH_2 \end{array}\!\!>S,$$

während die Gewinnung der Thioglykole (II.) vermutlich wegen der leichten Zersetzbarkeit des Kaliumsulfhydrats auf groſse Schwierigkeiten stieſs.

II.

$$\begin{array}{l} R\cdot SO_2—CH_2 \\ \quad | \\ \quad CHBr \\ \quad | \\ \quad CH_2Br \end{array} + 2KSH = 4KBr + \begin{array}{l} R\cdot SO_2\cdot CH_2 \\ \quad | \\ \quad CH\cdot SH. \\ \quad | \\ \quad CH_2\cdot SH \end{array}$$

Bei der Einw. von überschüssigem konz. alkoh. K_2S auf *Phenylallylsulfondibromid* erhält man eine kryst. Substanz, die aber nicht das erwartete Sulfid ist, sondern die Formel $C_{18}H_{20}S_4O_5$ hat (wahrscheinlich ein Sulfoxyd $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_3H_5\cdot S\cdot O\cdot S\cdot C_3H_5\cdot SO_2C_6H_5$). Seidenglänzende Blättchen aus A.; F. 157—158°; Molekulargewicht 473 und 422 gef., 444 ber.; l. in Essigester, w. Eg. und w. A., wl. in Ä., unl in PAe. Daneben entsteht ein klebriges, gelbes Prod. in groſser Menge. Die Verbindung geht, mit wss. $KMnO_4$ in Eisessig oxydiert, in das zugehörige *Disulfon*, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH—CH_2$ (CH und CH_2 durch SO_2 verbrückt), über; weiſses, mikrokryst. Pulver aus Eg., F. über 230°. —

Bei der Einw. von alkoh. KSH auf Phenylallylsulfondibromid wurden nur amorphe Substanzen erhalten, die nicht zu reinigen waren u. keine stimmenden Zahlen gaben; dagegen lieſsen sich durch Natriummerkaptide die entsprechenden Thioäther gewinnen. *Amyläther* des *Phenylsulfonpropylenthioglykols*, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, goldgelbes, dickliches Öl; l. in Ä., unl. in W. Durch Oxydation entsteht das entsprechende *gemischte Trisulfon*, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$, kleine Nadeln an A.; F. 120°. — Der Phenyläther des Phenylallylsulfonpropylenthioglykols und das Allyltriphenylsulfon sind schon bekannt (OTTO, LIEBIG's Ann. **283**. 204; C. **95**. I. 333). *p-Tolylsulfonpropylensulfid*, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5S$; schneeweiſse Nädelchen aus A.; F. 180—181°; l. in w. A., in Eg. und in Essigester, unl. in PAe., Ä. und W. — *Disulfon*, daraus durch Oxydation gewonnen, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot\overbrace{CH\cdot CH_2}^{SO_2}$; weiſs, amorph; schm. bei 200° noch nicht. — Die Rk. zwischen p-Tolylallylsulfondibromit und alkoh. KSH führte nicht zu einem faſsbaren Prod., wohl gelang aber die B. von Äthern. — *Amyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglykols*, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, gelbes Öl. Liefert durch Oxydation das *Trisulfon*, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SO_2\cdot C_5H_{11})_2$, körnige Krystalle aus A.; F. 112—113°; ll. in w. A., sll. in Essigester; wl. in PAe., Lg. und Ä. — *Phenyläther* des *p-Tolylsulfonpropylenthioglykols*, $C_7H_{11}\cdot SO_2\cdot C_3H_5(S\cdot C_6H_5)_2$, dickes, dunkelgelbes Öl. *Trisulfon* daraus, $C_7H_7SO_2\cdot C_3H_5(SO_2\cdot C_6H_5)_2$, kleine, weiſse Nädelchen; F. 88,5°.

Das *o-Tolylsulfonpropylensulfid* ist ölig und wurde daher nicht rein gewonnen, ebenso das Oxydationsprodukt. Auch durch Einw. von alkoh. KSH entstehen aus o-Tolylallylsulfondibromid nur amorphe Prodd. — *Amyläther* des *o-Tolylsulfonpropylenthioglykols*, $C_7H_{11}SO_2\cdot C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, dunkelbraunes Öl. Giebt ein Trisulfon. — Analog der *Phenyläther*.

β-Naphtylallylsulfondibromid reagiert erst in der Wärme mit alkoh. K_2S unter Bildung von *β-Naphtylsulfonpropylensulfid*, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5S$; gelb, amorph; in den meisten organischen Mitteln unl., daher nicht wie die anderen Sulfide oxydierbar; durch rote rauchende HNO_3 entsteht ein gelbes, amorphes Prod. — *β-Naphtylsulfonpropylenthioglykol*, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SH)_2$; weiſs, amorph. *Amyläther* des *β-Naphtylsulfonpropylenthioglykols*, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5\cdot(SC_5H_{11})_2$, dickes, rötlichgelbes Öl. *Trisulfon* daraus, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5(SO_2\cdot C_5H_{11})_2$, feine Nädelchen aus A.; F. 136°. Der *Phenyläther* wurde wie der Amyläther dargestellt und ist ebenfalls ein gelbes Öl.

α-Naphtylsulfonpropylensulfid, $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_3H_5S$, wurde beim Erwärmen der Reagenzien unter A. gewonnen als weiſse, amorphe M., die in A. swl. ist; schmilzt unscharf von 50—110°. — Auch die Einw. von alkoh. KSH auf α-Naphtylallylsulfondibromid gab ein amorphes, nicht einheitliches Prod., welches das Thioglykol enthält. Der Amyläther und sein Oxydationsprod. sind ölig. — Die amorphen Thioglykole sind vielleicht zum Teil polymere, sie sind alle in wss. Natronlauge unl. (Festschrift der Techn. Hochschule zur Naturf.-Vers. **1897**. 225—47. Braunschweig.)

RASSOW.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* (Forts. von LIEBIG's Ann. **284**. 107; **288**. 38; **295**. 222; C. **95**. I. 791; II. 679; **97**. I. 713. 928.) Sticta fuliginosa (DICKSON) enthält, speziell in den Rinden der Pilzhyphen, wie sich durch Jodjodkalium nachweisen lieſs, *Trimethylamin*, wodurch es sich erklärt, daſs die Flechte beim Befeuchten einen humös-urinösen, sehr bald ins Häringslakenartige übergehenden Geruch entwickelt. — Aus Anaptychia speciosa (WULFEN) [Physcia speciosa (NYLANDER), Parmelia speciosa (ACHARIUS)], lieſsen sich *Atranor-*

säure (= *Atranorin* von HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 358; C. **97**. I. 653) u. *Zeorin* isolieren. Erstere ist zu etwa 3% in der Rinde, letzteres im Mark zu etwa 0,4% vorhanden. Für das Zeorin, $C_{13}H_{22}O$ (sechsseitige Täfelchen aus Bzl., F. 249—251°), welches Vf. bereits früher (LIEBIG's Ann. **288**. 49; C. **95**. 680) in sieben Flechtenarten nachgewiesen hat, ist charakteristisch, dafs es beim Betupfen mit konz. Schwefels. folgende Farbenskala zeigt: Citronengelb, goldgelb, rotgelb, zinnoberrot, dunkel-himbeerrot, schmutzig-violett, während seine Lsg. in der S. bleibend gelb gefärbt ist; seine alkoh. Lsg. wird durch Spuren von $FeCl_3$ erst schmutzig-weinrot, dann rotviolett oder schwach rotbraun gefärbt, während es mit konz. Salpeters. gar keine Farbenrk. giebt. — Die Parmelia olivetorum (NYLANDER) [Parmelia perlata (ACHARIUS), var. olivetorum ex parte, Imbricaria olivetorum (ARNOLD)], läfst sich von der ihr sehr ähnlichen Lichene Parmelia perlata (ACH., NYLANDER) dadurch unterscheiden, dafs beim Einwirken von Chlorkalk ihr Mark eine Rotfärbung zeigt. Kocht man die Thalli mit Ä. aus, so gehen geringe Mengen von *Atranorsäure* (aus der Rinde) und *Erythrinsäure* vom F. 137° (aus dem Mark) in Lsg. — In der sehr seltenen Parmelia perforata (ACH., NYLANDER) [P. perlata var. olivetorum ACH. ex parte, Imbricaria perforata (ARNOLD)] wurde in der Rinde *Atranorsäure* (0,25%), im Mark zu ca. 2,6% die vom Vf. bereits (LIEBIG's Ann. **295**. 230; C. **97**. I. 713) aus Stereocaulon salazinum isolierte *Salazinsäure* aufgefunden. Von letzterer wird noch angegeben: Zl. in Eg., sd. A., $CHCl_3$; swl. in Ä., Bzl.; wird von konz. Schwefels. chromrot gefärbt und mit rotgelber Farbe gel.; Lsg. in verdd. Ätzalkalien anfangs gelb, dann weinrot, schliefslich braunrot; wird von NH_3 oder Na_2CO_3 nur langsam und mit gelber Farbe aufgenommen; beim Erwärmen der alkal. Lsgg. tritt die Rotfärbung schneller ein, und nach dem Erkalten scheiden sich dann die rotbraunen oder blutroten Alkalisalze ab, die in A. wl. sind; bei der Einw. von kaltem Barytw. entsteht ein gelbes, später rot oder braunrotes Ba-Salz, das in A. unl., in W. swl. ist; Spuren von $FeCl_3$ färben die alkoh. Lsg. der S. himbeer- bis violettrot; fällt man die Lsg. der Substanz in k. konz. Schwefels. mit W., so scheidet sich eine ziegelrote, in Ä., Bzl., $CHCl_3$ unl., in sd. W. und A. l. Verb. ab. — Parmelia perlata (ACH., NYLANDER) enthält Atranors. u. *Hämatommsäure* (HESSE's Hämatommsäureäthylester, l. c.). — Die höchst seltene, bisher nur an Fichten bei Rosenheim in Bayern aufgefundene Laubflechte Parmelia excrescens (ARNOLD, ZOPF) kann, da sie keine Hämatommsäure enthält, nicht eine blofse Varietät der Parmelia perlata sein, wie ihr Entdecker ARNOLD annimmt; in ihr wurden Atranors. und in geringer Menge Salazins. nachgewiesen. — Die ebenfalls äufserst seltene Parmelia Nilgherrensis (NYLANDER) enthält Atranors. und eine andere, in Nädelchen krystallisierende S., die rote Nadeln eines Na-Salzes lieferte u. wahrscheinlich Salazins. ist. — In Parmelia conspersa (EHRH., ACH.) [Imbricaria conspersa (KÖRBER)] finden sich zu 0,8% Salazins. im Mark und *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$ (vgl. HESSE, LIEBIG's Ann. **284**. 159; C. **95**. I. 653) in der Rinde, deren gelbgrünliche Färbung sie bedingt; aufserdem wurde in sehr geringer Menge noch eine dritte S. isoliert, die *Stereocaulsäure* (ZOPF, LIEBIG's Ann. **288**. 57; C. **95**. II. 680) zu sein scheint. — Durch andauerndes Auskochen mit viel Ä. wurden aus Placodium gypsaceum (SM.) [Parmelia gypsacea (FR.), Psoroma gypsaceum (KÖRBER), Squamaria gypsacea (NYLANDER)], Usnins. u. eine neue, der Psoroms. (SPICA, Gaz. chim. ital. **12**. 431; ZOPF. Nach HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 363; C. **97**. I. 654 identisch mit der Parells. von SCHUNCK) ähnliche, noch nicht analysierte S., welche Vf. *Squamarsäure* nennt und wie folgt beschreibt: Weifse, seidenglänzende Nadeln aus A., F. 262—264°; unl. in W.; wl. in k. A., $CHCl_3$; swl. in sd. Bzl.; l. in konz. Schwefels. mit gelber, in Alkalien mit gelbgrüner Farbe. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt. — Die Var. rubina (VILL.) von Placodium chrysoleucum (SM., TH. FRIES) [Lecanora chrysoleuca (ACH.), Squamaria chrysoleuca (NYL.)] birgt

in ihrer graugrünlichen Rinde Usnins. (0,18 $^0/_0$) und in den Markhyphen eine neue Substanz noch unbekannter Formel, welche Vf. *Placodiolin* nennt (0,6 $^0/_0$), dicke, stark glasglänzende, etwas gelbliche Prismen oder Platten aus Ä. oder $CHCl_3$ + A., F. 154 bis 156°; sll. in $CHCl_3$, weniger l. in k. Ä., Bzl., Eg., wl. in k. A., PAe.; giebt, mit konz. Schwefels. betupft, eine chromrote Färbung, bez. gelbe Lsg.; aus der gelbgrünen alkal. Lsg. wird die Verb. durch CO_2 gefällt; mit Chlorkalk oder $FeCl_3$ wurden keine Farbenrkk. erzielt, auch durch Kochen mit verd. KOH kein Orcin abgespalten. — Gasparrinia cirrhochroa (ACH., TH. FRIES) [Lecanora (ACH.) = Physcia cirrhochroa (ARNOLD), Placodium (NYL.) = Amphiloma cirrhochroum (KÖRBER)] enthält neben einer weifsen, nicht identifizierten Substanz in beträchtlichen Mengen (in leprösen Formen bis zu 5,2 $^0/_0$) *Flechtenchrysophansäure*, welche HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 365; C. **97**. I. 654) als *Physcion*, $C_{16}H_{12}O_5$, bezeichnet, u. die auch in Callopisma flavovirescens (MASS.) [C. aurantiacum-β-flavovirescens (HOFFM., KÖRBER)] angetroffen wird. — In Gyalolechia aurella (HOFFM., ARNOLD) [G. epixantha (NYL.)] fand Vf. neben *Calycin*, $C_{18}H_{12}O_5$, *Callopismins*. (*Äthylpulvins*., $C_{20}H_{16}O_5$), welch' letztere beim Erh. mit Methyl-A. im Rohr auf 150° eine neue Verb. ergab, die aus verd. $CH_3 \cdot OH$ in kanariengelben oder hell gelbgrünen Blättchen herauskam, die anscheinend Krystallw. enthielten, bei 113° schm. und sll. waren. Diese neue Verb., in welcher anscheinend ein *saurer Methylester* vorliegt, ist in Alkalien (auch kohlensauren) und in konz. Schwefels. mit gelber Farbe löslich. — Die höchst seltene, auf Buchen am Tegernsee gesammelte Usnea longissima (ACHARIUS) führt reichliche Mengen von Usnins. u. zu etwa 0,1 $^0/_0$ die von STENHOUSE u. GROVES (LIEBIG's Ann. **203**. 302; C. **80**. 279) beschriebene und $C_{19}H_{20}O_7$ formulierte *Barbatinsäure*, welcher HESSE jedoch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 358; C. **97**. I. 654) die Zus. $C_{22}H_{24}O_8$ giebt. — Alectoria jubata var. cana (ACHARIUS) [A. implexa (NYL.), Var. cana (ACH.), A. cana (ARNOLD)], liefert, im charakteristischen Gegensatz zu anderen Alectorien, bei der Extraktion mit $CHCl_3$, neben Chlorophyll, *Salazinsäure* (s. o.), jedoch keine Usninsäure. — Bei der Unters. von Evernia prunastri (L.) mufs man die beiden Varietäten thamnodes (FLOTOW) und vulgaris (KÖRBER) wohl auseinanderhalten: erstere enthält Usnins. (0,5 $^0/_0$ in der Rinde) u. *Divaricatsäure* (2,5 $^0/_0$ im Mark), letztere *Evernsäure* (2—2,8 $^0/_0$), *Atranorsäure* und Usnins.; in keiner von beiden wurde *Lecanorsäure* aufgefunden. Von der Divaricats., $C_{22}H_{26}O_7$ (HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 364; C. **97**. I. 654) giebt Vf. noch an: Seidenglänzende Nädelchen, bez. dünne Blättchen aus Ä. + PAe. oder Bzl. + Lg., F. 131—132°; sll. in Ä.; zl. in h. A., Bzl., $CHCl_3$, Eg.; swl. in Lg., PAe.; farblos l. in Alkalien, gelb in konz. Schwefels.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett; Chlorkalk giebt keine Farbenreaktion; das farblose Ba-Salz krystallisiert in Nädelchen. Everns., $C_{17}H_{16}O_7$, F. 169—170° unter Zers. [HESSE: 164° (LIEBIG's Ann. **117**. 298; C. **61**. 513)]. — In Evernia divaricata (L.) wurden, auch ungefähr im gleichen Mengenverhältnis, wie in E. thamnodes, Usnin- u. Divaricats. aufgefunden. — Evernia furfuracea (L.) gab, mit Ä. ausgezogen, Atranors. in reichlicher Menge, Erythrins. (s. o.) und eine neue, der Stereocauls. (s. o.) ähnliche Verb., die *Everniol* genannt und wie folgt beschrieben wird: Verfilzte Nädelchen aus Ä., F. 194—195°; unl. in W., PAe.; ll. in A.; zl. in Ä., $CHCl_3$; swl. in Bzl.; Lsg. in Alkalien gelbgrünlich, in konz. Schwefels. ohne besondere Färbung; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett oder blauviolett; Chlorkalk liefert keine Farbrk., Kochen mit verd. NaOH kein Orcin; ist wahrscheinlich ein Phenol. — Everniopsis Trulla (ACH., NYL.), aus Colima in Mexiko. Durch Ä. wurden extrahiert: Salazins., Atranors. und eine dritte Substanz, die in A. zl., in Bzl. schwerer l. ist u. in glimmerartigen Täfelchen krystallisiert. — Ramalina pollinaria (WESTR.) enthält 0,16 $^0/_0$ Usnins., ca. 0,65 $^0/_0$ Everns. und *Ramalsäure*, $C_{17}H_{16}O_7$, sehr feine Nädelchen aus A., F. 179—180° unter Zers. (HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 364; C. **97**. I. 654: 179°), wl. in k. A., Ä.,

$CHCl_3$, Bzl.; leichter in h. Eg.; unl. in W.; l. in k. Alkalien mit gelber, beim Kochen rötlicher Farbe; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett; beim Kochen mit verd. NaOH oder Barytwasser entsteht *Orcin*. — Aus auf Eschen im Schwarzwald gesammelter Ramalina farinacea (L.) zog Ä. Usnins. u. 0,25% eines farblosen, mikrokrystallinischen, noch nicht näher charakterisierten Stoffes aus; Ramals. u. Everns. konnten nicht aufgefunden werden. Im Bzl.-Auszuge aus Ramalina polymorpha (ACHARIUS) [R. tinctoria (WEBER), R. polymorpha var. tinctoria (BR. A. ROSTR.)], fand sich nur Usnins. — Candelaria concolor (DICKSON) [Xanthoria concolor (TH. FRIES), Candelaria vulgaris (MASSALONGO), Lecanora laciniosa (DUF., NYLANDER)] führt Callopismins. (s. o.) und *Calycin* (vgl. die Berichtigung von HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1984; C. **97**. II. 771). — Lepraria latebrarum (ACH.) ergab *Roccellsäure*, $C_{24}H_{32}O_8$ (HESSE, LIEBIG's Ann. **117**. 332; C. **61**. 520) u. *Leprarin* (Vf., LIEBIG's Ann. **295**. 291; C. **97**. I. 929), für welches jetzt die Formel $C_{38}H_{40}O_{17}$ ermittelt wurde. (LIEBIG's Ann. **297**. 271—312. 13/9. [15/6.].) STELZNER.

G. Thoms, *Wie ist der hohe Gehalt an Eisen, resp. Eisenoxyd in der Asche von Trapa natans zu erklären?* Vf. untersuchte eine Reihe von Wassernüssen, welche aus dem in Kurland gelegenen Klauzansee stammten, auf ihren Eisengehalt. Dieselben waren zum Teil schwarz gefärbt, zum Teil ganz hell. Erstere waren zur Zeit des Einsammelns (Juli 1893) bereits ausgekeimt, hatten also mindestens ein Jahr im Schlamm des Seebodens gelegen. Die hellen Nüsse dagegen wurden im August desselben Jahres in frisch gereiftem Zustande gesammelt u. enthielten noch den Kern. Es wurde gefunden: in der Asche der frischen Nüsse etwas über 1% Fe_2O_3 und in derjenigen der alten Nüsse 68% Fe_2O_3. Vf. führt diese Thatsache auf eine Ablagerung von gerbsaurem Eisen in dem Gewebe der abgestorbenen Nufsschalen von Trapa natans zurück. Ein analoger Vorgang spielt sich in dem alten Eichenholz ab, welches unter Wasser geschwärzt wird. Das frische Eichenholz enthält etwa 0,5% Reinasche, und diese hat einen Gehalt von 0,5% Fe_2O_3. In der Asche des alten, unter W. geschwärzten Eichenholzes wurden gefunden: 50,14% und 60,30% Fe_2O_3. In der Rohasche war eine Vermehrung um mehr als 100% eingetreten, und der Gehalt an Eisenoxyd hatte eine Steigerung um das 30- bis 100-fache erfahren. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 165—71. Riga. Lab. d. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Richard Windisch, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimung.* Vf. stellte Verss. an mit Gerste, Hafer, Weizen und Roggen. Je 200 ausgesuchte Samen wurden in Keimbetten von dickem, schwedischem Filtrierpapier eingelegt. Quellungsdauer 24 Stunden. Menge der Quellflüssigkeit bei jedem Vers. 100 ccm. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, aus denen hervorgeht, dafs die verwendeten Versuchssamen schon gegen sehr verd. Lsgg. des Formaldehyds sehr empfindlich waren. Die Keimungsenergie nimmt mit steigendem Gehalt der Quellflüssigkeit an Formaldehyd ab. Doch war die Wirkung der Lsgg. gleicher Konzentration nicht gleich bei den verschiedenen Versuchssamen. Eine 0,02%ige Lösung beeinträchtigte am ersten Tage die Keimungsenergie bei Gerste, Weizen u. Roggen; auf Hafer übte sie eine günstige Wirkung aus. Eine 0,04%ige Lsg. hatte ähnliche Wirkung. Eine 0,08%ige Lsg. verzögerte den Verlauf der Keimung sehr. Am schädlichsten erwies sich diese für Roggen, Weizen, weniger für Gerste. Hafer keimte auch in dieser Lsg. gut u. normal. Eine 0,12%ige Lsg. übte schon eine sehr schädliche Wirkung aus: Weizen (gekeimt 9,25%); Roggen (gekeimt 20,5%); Gerste (gekeimt 47%); Hafer keimte zwar verzögert, aber sonst ganz normal. In einer 0,2%ig. Lsg. keimten vom Roggen drei Körner, Gerste und Weizen nicht. Hafer wurde auch sehr geschädigt, insofern die Keimung sehr lange hingeschleppt wurde (gekeimt 64,5%). Die 0,4%ige Lsg. erwies sich für alle Versuchssamen tödlich. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 223—26. Kaschau.) HAEFCKE.

G. Töpfer, *Zur Kenntnis des unter dem Namen „Oxyproteïnsäure" beschriebenen*

Harnbestandteils. Die von BONDZYNSKI und GOTTLIEB (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35.** 578; C. **97.** II. 619) beschriebene, Oxyproteïns. genannte Substanz ist mit der vom Vf. (Wien. klin. Wchschr. **1892.** Nr. 3) aufgefundenen identisch. Diese Substanz ist nicht, wie BONDZYNSKI und GOTTLIEB angeben, bisher immer als Harnstoff mitbestimmt worden, da sie nach der Methode MÖRNER-SJÖQVIST vom Harnstoff getrennt wird. Zur Darst. der Substanz hat Vf. seinerzeit entweder den Harn mit Phosphorwolframs. gefällt u. nach Entfernung der Phosphorwolframs. mit Barythydrat und Einengen durch A. die Barytverb. gefällt, oder den Harn mit Kupfersulfat und Lauge oder Baryt gefällt und das Barytsalz durch Alkohol ausgeschieden. Vf. hat die S. in braun gefärbten Drusen erhalten. Die Rkk. stimmen mit den von BONDZYNSKI und GOTTLIEB angegebenen überein. Die S. wird nicht durch Gerbs. und Jodquecksilberkalium, wohl aber durch alkoh. Sublimat gefällt. Die Mengen der S., welche BONDZYNSKI und GOTTLIEB im normalen Harne finden, sind nach Vf. zu hoch. Die nach dem Verf. dieser erhaltenen Barytndd. schliefsen Harnsäure, Xanthinkörper u. Kreatinin ein. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **35.** 705—7. 9/10. Karlsbad. Chem. Lab. d. Krankenhaus Rudolf-Stiftung.) SIEGFRIED.

Marco P. Lecco, *Über die mikrochemische Erkennung der Spermaflecken.* Sperma läfst sich durch braun gefärbte Krystalle, die eine Jodlsg. erzeugt, erkennen. Diese Beobachtung hat, wie Vf. später fand, schon FLORENCE (Archive d'Anthropologie criminelle **1895.** 417 u. 520; **1896.** 37. 146 u. 249) gemacht. Die von diesem verwendete Jodlsg. ist folgendermafsen zusammengesetzt: 1,65 g Jodkalium, 2,54 g Jod, 30 g W. — Nach einer Mitteilung von RICHTER (Wien. klin. Wchschr. **1897.** 569) ist Cholin jene Verb. des Spermas, welche die Krystalle giebt. (Wien. klin. Wchschr. **1897.** Belgrad. Kgl. serbisches chem. Staatslab. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Magnus Blauberg, *Über die Mineralbestandteile der Säuglingsfäces bei natürlicher und künstlicher Ernährung während der ersten Lebenswoche.* Die Werte für die Gesamtasche der Säuglingsfäces bei Frauenmilchnahrung lagen zwischen 9,27%, gewöhnlich 13,51% u. 15,02% auf 100 g Trockensubstanz ber., davon waren in Salzs. 39,41—66,56%, Mittel, 49,33% l. Der Gehalt der in verd. Salzs. l. Asche an K_2O betrug 11,87—17,75%, Mittel 15%, derjenige an Na_2O war sehr schwankend, nämlich zwischen 1,70—7,39%; an CaO enthielt die Asche 26,74—34,41%, Mittel 31,15%, an MgO 5,93—13,00%, Mittel 8,75%. Der mittlere Gehalt an Fe_2O_3 beträgt 1,99% (1,3 bis 2,2%). Die l. Asche lieferte einen Gehalt an Chlor zwischen 2,66—4,05%, Mittel 3,45%, und an SO_3 2,91—4,58%, Mittel 2,91%, und an P_2O_5 9,83—13,45%, Mittel 9,83%.

Für den Säuglingskot bei Kuhmilchnahrung ergaben sich folgende Zahlen:

	Gesamtasche auf 100 g Trockensubst.	In verd. HCl l., darin	K_2O	CaO	MgO
Minimum	15,62	59,34%	10,25%	27,83%	3,97%
Maximum	17,12	86,84 „	11,80 „	44,45 „	6,47 „

	$FePO_4$	Cl	SO_3	P_2O_5
Minimum . . .	1,12%	2,16%	2,32%	14,01%
Maximum . . .	1,77 „	2,70 „	3,05 „	16,03 „

Daraus ergiebt sich ein höherer Gesamtaschengehalt in den Säuglingsfäces bei Kuhmilchnahrung, als bei Frauenmilchnahrung, was Vf. durch die nicht immer genügend genau vorgenommene Verdünnung derselben u. verhältnismäfsig schlechtere Ausnutzung der Mineralstoffe der Kuhmilch seitens des Säuglings zu erklären sucht. Im übrigen weist der Säuglingskot diejenigen Verschiedenheiten auf, die zwischen den Aschenbestandteilen der Kuh- und Frauenmilch bestehen, in der Hauptsache

also einen gröfseren CaO- u. P_2O_5-Gehalt und geringen Fe_2O_3-Gehalt. (Dissertation Berlin. 13/7.) ROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Harry Snyder, *Zusammensetzung des Humus.* Die Differenzierung der einzelnen Humusbestandteile begegnet noch immer den gröfsten Schwierigkeiten, u. der Analytiker weifs im gegebenen Falle nie sicher, ob er Individuen oder Gemische vor sich hat. Um der verschiedenen Bildungsweise der Humusstoffe Rechnung zu tragen, hat Vf. künstlich Humusbildungen aus verschiedenen Grundmaterialien nachzuahmen versucht und die Prodd. nach dem Gange der Humus(Boden)analyse untersucht. Je nach dem Ausgangsmaterial ergaben sich Prodd. von so sehr differenter Zus., die eine generelle Ähnlichkeit nicht erkennen liefsen. So variierte der N-Gehalt der verschiedenen Humussorten von 0,1 bis nahezu 11%. Eine der Ulmins. oder Humins. MULDER's entsprechende Zus. wurde in keinem Falle konstatiert. Vorläufig wird man sich damit begnügen müssen, als Einteilungsgrund der Humusarten den N-Gehalt zu verwerten. Den nicht stickstoffführenden Humus wird man als Zuckerhumus bezeichnen, den stickstoffhaltigen zweckmäfsig in drei oder vier Untergruppen bringen: 1. Humus mit 1—2% N oder Sägespänhumus; 2. Humus mit 2—4% N oder Haferstrohhumus; 3. Humus mit 4—8% N oder Kuhdünger-, bezw. Kleehumus; 4. Humus mit >8% N oder Fleischabfallhumus. — Was die B. von Humaten anbelangt, so ergab sich hierbei sowohl betr. der Huminphosphors., wie des K-Humats eine Überlegenheit der N-haltigen Humusarten.

Zur Bestimmung des Humus in Bodenarten wägt Vf. 5 oder 10 g Boden in ein weithalsiges 200 ccm-Glas ein, fügt 100 ccm 1%ig. HCl hinzu u. schüttelt kräftig um. Nach 5—10 Stdn. wird die Lsg. abgegossen, wiederum 100 ccm S. zugefügt und der Inhalt des Glases im HIRSCH-Rohr abfiltriert und bis zum Verschwinden der Ca- und zum fast völligen Verschwinden der Cl-Rk. mit W. ausgewaschen. Alsdann wird das Unl. in einer Stöpselflasche mit 150 ccm 3%ig. NH_3-Lsg. geschüttelt und die Lsg. nach 6 Stdn. in einen $^1/_2$ l-Kolben abgegossen u. diese Operation noch wenigstens zweimal wiederholt. Man füllt dann zur Marke auf, filtriert u. verdampft 50 oder 100 ccm in einer Pt-Schale, trocknet den Rückstand bei 101 oder 102 und wägt denselben. — N wird in dem NaOH-Extrakt des mit verd. HCl erschöpften Bodens nach KJELDAHL bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 738—44. September. [7/7.].) HEFELMANN.

J. Dumont, *Über die Verbesserung des Humusbodens.* Das Haupthindernis gegen die Verwertung des Humusbodens bildet der Mangel wirksamer Nitrifikation. Vf. hat die Bedingungen, welche die bessere Verwertung der organischen Substanzen begünstigen, zu ermitteln versucht u. hat zu diesem Zweck Humuserde, welche pro Kilogramm 13,2 N, Spuren Phosphors., 4,2 Kalk und 0,36 Kali enthielt, mit verschiedenen Substanzen, wie K_2CO_3, Aschen, Mergelthon, gebranntem Thon, Kaliumsulfat + Kalk, Kaliumchlorid + Kalk und Kaliumchlorid + Thomasschlacken versetzt. Aus den Unterss., deren Resultate in zwei Tabellen mitgeteilt werden, ergiebt sich als hauptsächliches Resultat die gute Wirkung, welche Kalidünger zusammen mit Kalk auf die Nitrifikation und Ammoniakbildung ausübt. Vf. nimmt an, dafs ein zur Nitrifikation sehr geeignetes Kaliumhumat entsteht. Diese Verb. kann bei Ggw. von K_2CO_3 direkt entstehen, bei Ggw. von Kalk u. Kalidünger durch doppelte Umsetzung. Hieraus ergiebt sich die Notwendigkeit des Zusatzes von Kalk zu K_2SO_4 oder KCl. Wenn die B. des Kaliumhumats, welche zur Ausnutzung von Humusboden unumgänglich notwendig ist, nicht stattfindet, bleibt die Umwandlung der organischen Substanzen langsam und unvollständig. Die Kultur von Leguminosen

und besonders von Klee ist ganz unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 469 bis 472. [27/9.*].) HESSE.

G. Ampola und **E. Garino**, *Über die Denitrifikation* (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 309; C. **97**. II. 430). Der von Vff. isolierte Bacillus denitrificans agilis entwickelt auch in Reinkulturen CO_2 neben Stickstoff. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 197—206. 30/9. [15/5.] Rom. Chem. Inst.) FROMM.

Napoleone Passerini, *Versuche über das Absorptionsvermögen der Streumittel für Ammoniumcarbonat.* Der Stalldünger verliert oft einen grofsen Teil seines Stickstoffs in Form von Ammoniumcarbonat, welches durch die Gärung der Exkremente entsteht. Dieser Verlust ist sowohl für die Tiere, als auch für den Wert des Düngers schädlich. Die Gärung des Düngers soll nicht gehindert werden; dies geschieht indessen oft durch Zusatz chemischer Mittel, z. B. Gips, Eisenvitriol etc., welche zur Fixierung des NH_3 bestimmt, aufserdem schädlich auf die Füfse der Tiere wirken. Der Vf. glaubt, dafs Streumittel, welche Ammoniumcarbonat absorbieren, diesem Verlust am besten vorbeugen, und untersucht daher die verschiedenen Streumittel auf ihr bezügliches Absorptionsvermögen. Hierbei ergiebt sich, dafs am meisten Ammoniumcarbonat von Torf, Waldblättern und Waldmoos, zerkleinerten Tabakrippen, Farrn, Algen und Leguminosenstroh fixiert wird. Das Absorptionsvermögen des Strohes der Sommercerealien kann durch Zerkleinerung gehoben werden; bei den Wintercerealien bringt dieses Verf. keinen Vorteil. Das Absorptionsvermögen der Maisstämme wird durch deren Zers. an der Luft nicht verbessert. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 597—612.) FROMM.

Hollrung, *Vorschrift zur Herstellung von Kupfervitriolkalkbrühe* (vgl. ZUCKER, S. 53). 2 kg frisch gebrannter Kalk werden gelöscht und auf 50 l Kalkmilch verd. Diese Kalkmilch wird in eine Lsg. von 2 kg Kupfervitriol in 50 l W. eingegossen. Ein längeres Aufbewahren dieser Brühe, welche vor dem Gebrauch gut umgerührt werden mufs, ist nicht ratsam. Man verwendet am besten weiches W. und benutzt als Gefäfse vorteilhaft alte Petrolfässer. (Pharm. Ztg. **42**. 632. 15/9. Halle a. S.) v. SODEN.

H. Hellriegel, H. Wilfarth, H. Römer, G. Wimmer, J. Peters u. **M. Franke** (Referent **H. Hellriegel**), *Beiträge zur Stickstofffrage; Vegetationsversuche über den Stickstoffbedarf der Gerste.* In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate jahrelanger Verss. mit Auswahl wiedergegeben und besprochen. — A. Einrichtung und Ausfall der Versuche. Die Verss. aus sieben Jahrgängen wurden mit Hordeum distichum (Chevaliergerste) ausgeführt, und zwar in Kulturgefäfsen, welche je 4600 und 4000 g Rohsand enthielten. Die Bodenfeuchtigkeit wurde derart reguliert, dafs sie während der ganzen Vegetationszeit von 15—10$^0/_0$ (d. h. = 60—40$^0/_0$ der wasserfassenden Kraft) des Sandes schwankte, nur in einem Jahre hatte man die Grenzen auf $17^1/_2$ bis $8^1/_4{}^0/_0$ gesteckt. Als Grunddüngung wurde gegeben pro Kulturgefäfs à 4600 g Sand 0,5444 g Kaliummonophosphat, 0,1492 g KCl und 0,2400 g $MgSO_4$ (Jahrgang 1883—1886); pro Kulturgefäfs à 4000 g Sand 0,5444 g Kaliummonophosphat, 0,2984 g KCl und 0,2400 g $MgSO_4$ (Jahrgang 1889) und 0,4083 g Kaliummonophosphat, 0,1492 g KCl und 0,1800 g $MgSO_4$ (Jahrgang 1891—1892). Der Stickstoff wurde in den einzelnen Versuchsreihen staffelförmig, von 0 beginnend, gegeben. Es werden zunächst die Resultate derjenigen Verss. mitgeteilt, bei denen N in Form eines salpetersauren Salzes (Calciumnitrat) gegeben wurde. Die Ernten werden beschrieben: a. in morphologischer Beziehung (Anzahl der ährentragenden Halme und der unfruchtbaren Triebe, Länge der sieben Stammhalme ohne Grannen und Anzahl der Ährchen und Samen), — b. in bezug auf das Gewicht der geernteten sandfreien Trockensubstanz (Samen, Spreu, Stroh u. Wurzeln), — c. bezüglich des in den letzt-

genannten Teilen gefundenen Stickstoffs. — B. Die Nährlösung. Für die richtige Beurteilung der hier mitgeteilten Resultate ist zu entscheiden, ob die gewählte Nährstoffmischung den zu stellenden Anforderungen in jeder Beziehung so genügte, daſs ein durch dieselbe event. angeregter Irrtum sicher ausgeschlossen war? — Vff. beleuchten ihre Nährstoffmischung an der Hand der von AD. MAYER an eine richtig konstruierte Nährlsg. gestellten Anforderungen. Zunächst muſs die Grunddüngung der Pflanze von allen Elementen, die sie zu ihrer Ernährung braucht, eine für die beabsichtigten Versuchszwecke hinreichende Menge in leicht assimilierbarer Form bieten; sodann müssen sowohl Grund- als Beidüngung in einer Form geboten werden, die möglichst chemisch neutral ist; u. endlich dürfen beide durch ihre physiologische Rk. nicht schädlich auf die Versuchspflanze wirken. — C. Stickstoffquellen. Es wird untersucht, ob es neben der gegebenen Stickstoffbeidüngung irgend eine andere Stickstoffquelle gab, die nicht vorausgesetzt von den Versuchspflanzen genutzt werden konnte. — Es kommt hier die Bindung von freiem N in Betracht. Die zu diesem Behufe in groſser Zahl ausgeführten Verss. führten zu folgenden Resultaten: Bei den Sandkulturverss. mit Gerste und unter den eingehaltenen Bedingungen wurde überall da, wo dunkel gestrichene Gefäſse zur Verwendung kamen, eine Bindung von freiem N in beachtenswerter Menge nie u. nirgends gefunden; wo nicht gestrichene Gefäſse benutzt wurden, trat eine solche Bindung durch die begleitende Algenvegetation unter bestimmten Verhältnissen u. in geringer Gröſse zwar ein, aber ein begünstigender Einfluſs derselben auf die Gerste innerhalb einer einzigen Vegetationsperiode war nicht erweisbar. Vff. haltensich deshalb für berechtigt, die in den Ernährungsverss. beobachteten Stickstoffwirkungen allein auf die in der Beidüngung absichtlich gegebenen Mengen dieses Nährstoffes zu beziehen u. als von diesen allein bedingt zu betrachten. — D. Einfluſs des Wassers. Bei den in Kapitel A. niedergelegten Verss. konnten zwei entscheidende Wachstumsfaktoren auf den Ertrag bestimmend nebeneinander einwirken, die begrenzte Stickstoffgabe und die beschränkte Bodenfeuchtigkeit. Die letztere reichte nur aus, um Stickstoffdüngungen von 1—280 oder etwa rund 300 mg pro Kulturgefäſs zu voller Wirkung zu bringen. In allen Fällen, in welchen sich die Stickstoffgabe innerhalb dieser scharf bezeichneten Grenzen hielt, bestimmte dieselbe die Höhe der Ernte, u. die mit derselben wachsenden Pflanzen produzierten mit einem Minimum von N. In allen Fällen, wo über diese Stickstoffquantität hinausgegeben wurde, war der Ertrag durch die Bodenfeuchtigkeit begrenzt, u. die Versuchspflanzen arbeiteten mit einem Stickstoffüberschuſs. — E. Einfluſs von Wärme und Licht. Die im Laufe der Jahre nach dieser Richtung angestellten Erhebungen führen zu dem Schlusse, daſs auch bei Topfkulturverss. der Verlauf der Witterung wenigstens in extremen Fällen einen gewissen Einfluſs auf das Resultat ausüben kann, und dieser Wachstumsfaktor nicht schlechthin als irrelevant zu behandeln ist. Am schädlichsten wirken ungünstige Witterungseinflüsse, insbesondere abnorm hohe Temperaturen, wenn sie die Pflanzen im ersten Drittel ihrer Vegetationszeit treffen, und zwar möglicherweise auf Topfpflanzen wegen des geringen Bodenvolums, das diesen zur Verfügung steht, noch intensiver als auf die im Freien vegetierenden Feldpflanzen. Diese Behauptungen beschränken sich vorläufig lediglich auf die bei den geschilderten Verss. befolgte Kulturmethode mit beschränkter Bodenfeuchtigkeit. — Zum Schluſs folgen die Belege zu den in den Ernteprodd. nach der KJELDAHL-WILFARTH'schen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmungen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 141—217. Bernburg. Landwirtsch. Versuchsstat.) HAEFCKE.

Friedrich Hoffmann, *Ein Beitrag zur Selbstentzündung von pflanzlichen Nähr- und Futterstoffen.* Vf. beleuchtet die Frage der Selbstentzündung von der theoretischen Seite u. beschreibt eine Reihe von Verss., welche er zum Studium des Gegenstandes speziell mit Kleie angestellt hat. Zum Schluſs seiner Ausführungen giebt

Vf. eine Zusammenstellung der in der Arbeit festgestellten Thatsachen, welche den Verlauf der Selbsterwärmung u. Selbstentzündung von in grofsen Massen gelagerter Kleie charakterisiert. Die umfassenden Unterss. erschöpfen allerdings die bearbeitete Materie noch nicht; mit Sicherheit hat aber Vf., wie er selbst angiebt, die Möglichkeit der Selbstentzündung von Kleie festgestellt und aufserdem die Bedingungen, unter denen eine solche erfolgen kann, festgelegt. (Wchschr. Brauerei **14**. 455—58 u. 468—70. 3/9. u. 10/9. Berlin. Lab. d. Versuchs- u. Lehrbrauerei.) HAEFCKE.

Paul Gay, *Vergleich des Nährwertes und der Ausnutzung von ausgelaugten Schnitzeln und Futterrüben.* Aus Anlafs einer gröfseren Anzahl von Anfragen aus der Praxis führte Vf. eine Reihe von Verss. aus, welche ihn zu folgenden Resultaten führten: 1. Der Preis der Trockensubstanz der eingemieteten Schnitzel ist, selbst ohne Mitberechnung der Transportkosten, höher als der Preis der Trockensubstanz der Futterrübe Tankard. — 2. Die eingemieteten Schnitzel sind nahrhafter als die äquivalente Menge Futterrüben. Dies ist durch eine gröfsere Gewichtszunahme der Versuchstiere erwiesen. — 3. Dieser höhere Nährwert der eingemieteten Schnitzel wiegt die durch ihre Anwendung bedingten Mehrkosten reichlich wieder auf. Dieses Futtermittel ist also ökonomischer als die Futterrübe, und die Anwendung desselben ist in jedem Falle zu empfehlen. — 4. Die Milchkühe können ohne jeden Nachteil mit diesen eingemieteten Schnitzeln gefüttert werden, jedoch unter der Bedingung, dafs in den Mieten keine faulige Gärung eingetreten ist, welche die Qualität verschlechtert. (Ann. agron. **23**. 145; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 525—43.) HAEFCKE.

Simon von Nathusius, *Einiges über den Einflufs der Oxalsäure in Futterstoffen.* Zur weiteren Klärung der schon von CASPARI (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 725; C. **95**. II. 974) bearbeiteten Frage stellte Vf. eine Reihe von umfassenden Unterss. an, um klarzustellen, ob die jährlich steigende Verfütterung der stark oxalsäurehaltigen Rübenblätter gut zu heifsen ist oder nicht. Ist die Wirkung der Oxals. beim Wiederkäuer eine ähnliche, wie bei Kaninchen, so ist der Zunahme einer solchen Fütterung nur mit Besorgnis entgegenzusehen. Vf. wählte für seine Versuche aus Zweckmäfsigkeitsgründen Schafe, und zwar zunächst eine möglichst anspruchslose Rasse, nämlich Haidschnucken. Im November 1894 wurden zwei Tiere, ein männliches und ein weibliches, welche im Februar und März desselben Jahres geboren waren, sowie zwei im Mai geborene weibliche Lämmer eingestellt. Mit dem Bock (Nr. I.) wurden quantitative Stoffwechselverss., besonders mit Rücksicht auf Kalkausscheidung, angestellt. Nr. II., das älteste der weiblichen Schafe, bekam Oxals., die ganz mit Natron neutralisiert wurde. Nr. III. bekam eine im Verhältnis zu seinem Gewicht annähernd gleiche Oxalsäuremenge, die ebenfalls ganz, aber durch Beigabe von entsprechenden Kalkmengen neutralisiert wurde. Nr. IV. endlich erhielt im selben Verhältnis Oxals., die halb mit Natron neutralisiert wurde. Die Tiere zeigten während der fast neunmonatlichen Fütterung nie irgend welche Krankheitserscheinungen; auch die Schlachtresultate zeigten nichts Auffallendes; auch die Knochen liefsen keine Veränderungen erkennen; erst die Analyse zeigte eine Einw. der Oxals. — Die Haidschnucken waren ihrer physiologischen Rasseeigenschaften wegen ganz besonders ungeeignet für den vorliegenden Zweck; das „saure" Futter ihrer Heimat macht sie gegen SS. im Futter unempfindlich. — Vf. setzte deshalb seine Verss. am 6. Juli 1895 mit fünf Merinolämmern, die am 6. März desselben Jahres geboren waren, fort. Es wurde im allgemeinen auch bei den Wiederkäuern ein Einflufs der Oxals. auf den Kalkgehalt der Knochen konstatiert. Dafs die Oxals. zum Entstehen der Knochenbrüchigkeit in Rindviehbeständen beitragen kann, ist zweifellos; aber es gehören ganz abnorm ungünstige Nebenumstände dazu, um es so weit kommen zu lassen. — Die von HAUBNER aufgestellte Behauptung, dafs die bei der Blätterfütterung auftretenden Durchfälle von der Oxals. hervorgerufen würden,

hält Vf. für unrichtig, da die von ihm benutzten Tiere bei hoher Oxalsäurefütterung in keinem Falle auch nur breiigen Kot entleerten. Eine Beigabe von Kalk vermag die schlechte Einw. der Oxals. auf die Knochen aufzuheben. Vf. schliefst seine Mitteilungen mit der Überzeugung, dafs ohne Bedenken als Regel die Rübenblätter verfüttert werden können, allerdings mit Mafs. Nur bei abnorm ungünstigen Umständen oder übertrieben grofsen Mengen wird Knochenbrüchigkeit durch die in den Blättern enthaltene Oxals. veranlafst werden. Unter Umständen empfiehlt es sich, mit den Rübenblättern gleichzeitig gekalkte Schnitzel zu verfüttern. Auch durch das Einmieten wird die Gefahr der Blätterfütterung vermindert, da der Oxalsäuregehalt durch Gärung abnimmt und zugleich die Gesamtmenge der leicht abführenden Salze. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 299—331. u. 413—32. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. kgl. landw. Hochsch.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

D. Holde, *Zur Theorie der Erdölbildung.* Gegenüber dem neuerdings wieder erhobenen Protest von OCHSENIUS gegen die Bezeichnung „ENGLER-HÖFER'sche Theorie der Erdölbildung" weist Vf. nach, wie bis zum Jahre 1888 die Frage nach der Entstehung des Erdöls noch sehr umstritten war, dafs erst in diesem Jahre HÖFER auf Grund einwandfreien geologischen Materials in seinem Werke: „Das Erdöl und seine Verwandten", die Theorie des animalischen Ursprungs des Erdöls wissenschaftlich zu begründen vermochte; ENGLER hat dann durch seine bekannten Verss. diese HÖFER'sche Theorie experimentell bewiesen. Daher spricht sich Vf. für die Beibehaltung der Bezeichnung „ENGLER-HÖFER'sche Theorie" aus, deren Schwerpunkt in der Annahme des tierischen Ausgangsmaterials für die Erdölbildung liegt. OCHSENIUS und andere Forscher haben dagegen sich mit der Frage beschäftigt, welcher Art die Einflüsse sind, die diese Umbildung der Leichenreste zu Erdöl bewirkt haben, ob das Salzwasser des Meeres (ZALOZIECKI) oder aber Mutterlaugen, die sich aus abgeschnürten Uferbecken in Meeresteile mit marinen Lebewesen ergossen (OCHSENIUS). Die OCHSENIUS'sche Theorie der Erdölbildung ist also nach dem Vf. nur eine Zweigtheorie der ENGLER-HÖFER'schen, allenfalls eine selbstständige Theorie neben dieser, insoweit OCHSENIUS im Gegensatz zu HÖFER nicht nur in Tierresten, sondern auch in marinen pflanzlichen Resten das Ausgangsmaterial für die Erdölbildung erblickt. (Z. angew. Ch. **1897**. 623 bis 624. 1/10.) ROTH.

Giuseppe Cavezzali, *Die Bromjodsoole von Salsomaggiore und die Mutterlauge der Kgl. Salinen.* Vf. giebt die Konzentrationen, in welchen Bäder, Inhalationen u. Irrigationen zu Salsomaggiore verabreicht werden. In 1 l enthalten:

Die Soole		Die Mutterlauge	
	Gramme		Gramme
Chloride	150,2344	Chloride	305,67
Chlor	91,8032	Chlor	202,079
Bromide	0,2093	Bromide	6,09
Brom	0,1820	Brom	5,30
Jodide	0,0686	Jodide	3,85
Jod	0,0627	Jod	3,52

(Boll. Chim. Farm. **36**. 577—79. 1/10. [September.] Chem. Lab. der Salinen-Gesellschaft.) FROMM.

Bibliographie.

Biltz, H., Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung. Berlin 1897. 8. Mark 3,60.

Boinet, E., Recherches sur le Poison des Flèches du Haut-Oubanghi. Marseille (Marseille médical) 1897. 8. 56 pg. Mark 3.

Cesaris, P., Nuovo Dizionario di Chimica, Farmaceutica, Materia medica, Terapeutica e Scienze affini. Lodi 1897. 8. — Dispense 1—22: pg. 352. Mark 2.

Duhem, P., Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. Tome II: Vaporisation et modifications analogues; continuité centre l'état liquide et l'état gazeux; dissociation des gas parfaits. Paris 1897. gr. in-8. 378 pg. av. figures. Mark 10,20.

L'ouvrage complet, 2 volumes, 1897—98. 308 et 378 pg. av. figures. Mark 18,50.

Hansen, A., Drogenkunde. Ein Leitfaden und Repetitorium für Studium u. Praxis. Bonn 1897. gr. 8. XIII und 203 SS. Leinenband. Mark 4.

Hinrichs, G. D., Introduction to general Chemistry. A graded course of 100 lectures, S. Louis 1897. 8. with an atlas of 80 plates cloth. Mark 22.

Holde, D., Die Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphtaindustrie. Berlin 1897. 8. VI und 259 SS. mit 59 Holzschnitten. Leinenband. Mark 7.

Hugounenq, L., Précis de Chimie physiologique et pathologique. Paris 1897. 8. IV et 620 pg. av. 1 planche coloriée et 111 figures dont 14 en couleurs.

Jagnaux, R., Analyse chimique des Substances commerciales, minérales et organiques. 2. édition, revue et considérablement augmentée. Paris 1897. 8. II et 1094 pg. av. figures.

Lajoux, H., et Grandval, A., Médicaments chimiques organiques inscrits au Supplément du Codex. Dosage des Alcaloïdes dans les Drogues simples et les Médicaments. Reims 1897. 8. 300 pg. relié. Mark 4,50.

Lemme, H., Aceton als Lösungsmittel für Salze in chemischer und physikalischer Hinsicht. Glauchau 1897. 4. 32 SS. Mark 1,50.

Lescher, T. H., Recent Materia Medica and Drugs occasionally prescribed. Notes on their origin and therapeutics. 5. édition. London 1897. 8. 220 pg. cloth. Mark 4,30.

Maramaldi, L., Studio biologico della Coronillina (principio attivo della Coronilla scorpioides). Napoli 1897. 8. 163 pg. Mark 5.

Muir, M. M. P., Course of practical Chemistry. Part I: Elementary. London 1897. 8. 334 pg. with figures. cloth. Mark 4,70.

Noyes, A. A., Detailed Course of qualitative chemical Analysis of Inorganic. 3. édition. London 1897. 8. cloth. Mark 5,30.

Pearman, T. H., and Moor C. G., The Analysis of Food and Drugs. Part I.: Milk and Milk-products. London 1897. 8. Mark 5,30.

Perrin, J., Rayons cathodiques et Rayons de Röntgen. Paris 1897. gr. in-8. VI et 64 pg. av. figures. Mark 3,50.

Prévoyance Pharmaceutique. Bulletin mensuel officiel. Paris. 8. — Année I: Août 1897 — Juillet 1898.

Rigollot, H., Recherches expérimentales sur quelques Actinomètres électrochimiques. Lyon (Annal. Univers.) 1897. gr. in-8. 138 pg. Mark 4.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B Ahrens. Band II. Heft 8 und 9: **Ahrens, F. B.**, Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik (Transvaal). Stuttgart 1897. gr. 8. SS. 258—324 mit 15 Abbildungen. Mark 2.

Schenkel, R., Der überhitzte Dampf. Darstellung seiner ausschliefslichen Anwendung in den gegenwärtigen und zukünftigen Dampfbetrieben. Wien 1896. gr. 8. V und 132 SS. Mark 2,80.

Schloesing, T., Principes de Chimie agricole. 2. édition. Paris 1897. 8. 200 pg. Mark 2,20.

Siats, H., Anleitung zu einfachen Untersuchungen und Beurteilungen landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 3. Auflage. Hildesheim 1897. gr. 8. VIII u. 348 SS. mit 119 Abbildungen. Mark 4,50.

Thomas V., Contribution à l'étude de quelques Sels métalliques halogènes. Paris 1897. gr. in-8. 94 pg. av. figures. Mark 4.

Vassillière, E., Charvet et Gayon, U., Appareils à pasteuriser les Vins. Bordeaux 1897. 4. 188 pg. av. figures. Mark 5,50.

Wender, N., Landwirtschaftliche Chemie. Berlin 1897. gr. 8. VIII u. 259 SS. mit 3 Tafeln und 33 Abbildungen. Leinenband. Mark 5.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Appretieren, Färben, Drucken. **Wilh. Erxleben**, Wolmirstedt, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumen u. Blätter aus Spitze oder Tüll.* Bei diesem Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumen und Blätter aus Spitze oder Tüll werden die Spitzen etc. den Blumen, bezw. Blättern entsprechend gewebt und alsdann nach dem bereits bekannten Appreturverfahren weiter behandelt. (Patentbl. **18.** 478. DRP. 92 877. 9/10. 96.)

The Publishing Advertising and Trading Syndicate, Limited, London, *Herstellung wasserdichter Stoffe mittels Celluloid.* Man überzieht ein Übertragungspapier mit Celluloid, erweicht dessen Oberfläche durch ein Lösungsmittel, prefst die aufgeweichte Fläche auf das Gewebe und zieht das mit W. befeuchtete Papier ab, wobei die Celluloidhaut auf dem Gewebe zurückbleibt. Man kann so ein Gewebe auch auf beiden Seiten mit Celluloid überziehen. Das Verf. eignet sich besonders für Tricotstoffe, welche zu elastisch und porös sind, um eine Tränkung mit Celluloidlösung zu gestatten. (Patentbl. **18.** 541. DRP. 93 106. 9/7. 96.)

J. G. Koethe, Mühlhausen i. Th., *Verfahren, animalischen Textilstoffen seideähnlichen Glanz und Griff zu verleihen.* Die Textilstoffe werden mit einer Lsg. von 5—$7^1/_2$% ihres Gewichtes an Brom in W. eine halbe Stunde bei 30—35° C. behandelt und passieren dann nach dem Auswaschen wie beim Chloren der Wolle ein Seifenbad und ein Säurebad. Brom hat vor Chlor den Vorzug, die Textilstoffe nicht gelb zu färben, so dafs man nachher in den zartesten Farben färben kann, und bei Gemischen aus gefärbter und ungefärbter Wolle erstere nicht anzugreifen. (Patentbl. **18.** 541. DRP. 93 107. 26/8. 96.)

A. W. Andernach, Beuel a. Rh., *Vorrichtungen zur Herstellung von beiderseitig oder einseitig mit mehreren Überzugsschichten bedeckter Dachpappe.* Mit Hilfe der neuen Vorrichtungen, welche den in der Textilindustrie und Färberei gebräuchlichen nachgebildet sind, werden die Rohpappen zuerst ausschliefslich mit Teer imprägniert und dann in anschliefsender Behandlung beiderseitig oder auch nur einseitig mit Schichten solcher Stoffe überzogen, welche der Dachpappe einen erhöhten Widerstand gegen die Einflüsse des Wassers und des Lichtes, eine gröfsere Feuersicherheit und eine verstärkte Bindekraft für das Streumaterial verleihen. Als solche Stoffe dienen Bitumen mit Zusatz von 5—25% Schwefel, Wasserglas, Fichtenpech oder mit Alkalichromat versetzter Leim, der durch Belichtungen unlöslich wird. (Patentbl. **18.** 558. DRP. 92 308. 12/4. 95.)

Joh. Ludw. Schudt, Frankfurt a. M. *Verfahren zum Grundieren von Leinwand, Pappe oder Holz für Malzwecke.* Ein Universalgrund für Malleinwand, Pappe oder Holztafeln für die Zwecke der Malerei wird durch Anwendung einer aus gelöschtem Kalk und Caseïn unter Zusatz von Wachs u. Leinölfirnis bereiteten Grundiermasse erhalten. (Patentbl. **18.** 592. DRP. 93 541. 1/3. 96.)

Kinzlberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.* Diese Azofarbstoffe werden auf der mit β-Naphtolnatrium imprä-

nierten Faser vermittels der Diazoverb. der Amidochrysoïdine aus m- u. p-Phenylendiamin oder aus o-p-Toluylendiamin und p-Phenylendiamin hergestellt. (Patentbl. **18**. 478. DRP. 92 753. 9/1. 96.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Diazofarbstoffs auf Baumwolle aus α_1-α_3-Naphtylendiamin.* Die Baumwolle wird zuerst in bekannter Weise mit Primulin ausgefärbt und darauf diazotiert und in einem Entwicklungsbade aus α_1-α_3-Naphtylendiaminchlorhydrat ausgefärbt. Es bildet sich hierbei auffälliger Weise nicht der Monoazofarbstoff aus gleichen Molekülen der Komponenten, sondern das auf der Faser befindliche Diazoprimulin greift schneller zum zweiten Male in den von ihm im ersten Moment gebildeten ungelösten Monoazofarbstoff ein, als in ein neues Molekül des in Lsg. befindlichen Naphtylendiamins. (Patentbl. **18**. 573. DRP. 93 304. 9/6. 96.)

C. H. Hammann, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung von farbigen Mustern auf Leder.* Man druckt auf dem Leder vor dem Färben die Musterung oder Maserung mit Fett, färbt das Leder in gewöhnlicher Weise, entfernt dann mit Benzin oder einem ähnlichen Lösungsmittel das Fett und färbt dann auch die vorher reservierten Stellen in hellerer oder anderer Farbe aus. Man erhält so helle Muster auf dunklem Grunde. (Patentbl. **18**. 541. DRP. 93 108. 1/12. 96.)

Farbstoffe. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von braunen Beizenfarbstoffen.* Die neuen Farbstoffe leiten sich von Metadiaminen ab u. entstehen aus diesen durch Vereinigung von Diazokörpern der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases} -OH \\ -COOH \\ -N=N-X-N=N- \end{cases}$$

(wobei X den Rest von α-Naphtylamin oder dessen -β_3- und -β_4-sulfosäure bedeutet). Die Metadiamine werden entweder direkt mit zwei Molekülen dieser Diazoazokörper oder gemäfs dem Verfahren des Patentes 75 293 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 823; C. **94**. II. 608) zuerst mit Diazosalicyls. und dann mit einem Molekül des Diazoazokörpers verbunden. Die Nüancen der direkten, wie der chromierten Färbungen sind durchweg dunkelbraun. Die Kombinationen, welche an Stelle von α-Naphtylamin dessen β-Sulfos. als mittlere Komponenten enthalten, sind besonders ll. (Patentbl. **18**. 484. DRP. 92 655. 24/1. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer sekundärer Disazofarbstoffe.* In dem Verfahren des Patentes 61 707 kann man mit Vorteil das als Mittelkomponente verwendete α-Naphtylamin durch dessen β-Sulfos. ersetzen. Es werden also die im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen mit der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfos. oder α_1-Naphtylamin-β_4-sulfos. gekuppelt und die so gebildeten Amidoazoprod. nach dem Weiterdiazotieren mit den Sulfos. des α_1-α_4-Dioxynaphtalins vereinigt.

Die resultierenden Farbstoffe sind im allgemeinen den im Patent 61 707 und in den Zusatzpatenten beschriebenen ähnlich, unterscheiden sich zum Teil von diesen aber vorteilhaft durch ihre gröfsere Löslichkeit und Farbkraft, welche durch die in β-Stellung befindliche Sulfogruppe der als Mittelkomponenten benutzten α-Naphtylamin-β-sulfos. verursacht zu sein scheint, indem diese β-Sulfogruppe eine gröfsere Löslichkeit und damit eine stärkere Affinität der Farbstoffe für die Wollfaser bedingt. (Patentbl. **18**. 484. DRP. 92 799. 19/2. 92. — VII. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89. vgl. VI. Zus.-Pat. 67 261 Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 463 u. C. **93**. 1080.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* In dem dritten Zusatzpatente 76 262 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 934 u. C. **94**. I. 911) ist gezeigt, dafs die Farbstoffe des Hauptpatents leichter und in reinerer Form erhalten werden, wenn an Stelle des Dinitroanthrachinons gewisse Reduktionsprodd. desselben angewendet werden, oder wenn der Farbstoffschmelze selbst gewisse Reduktionsmittel beigefügt werden.

Eine ähnliche Wirkung wird erzielt, wenn Dinitroanthrachinon in anhydridhaltiger Schwefelsäurelsg, der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt

wird. Das Dinitroanthrachinon wird in der rauchenden Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur gel. Diese Lsg., in welcher sich die Kathode befindet, ist von der Anode, welche zweckmäſsig in Schwefels. von 66° Bé. eintaucht, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Je nach der Dauer der Einw. werden verschiedene Resultate erhalten. (Patentbl. **18**. 484. DRP. 92800. 17/10. 96. — VI. Zus.-Pat. zu 67102. 5/11. 91.; (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 820 und C. **96**. II. 1143.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukosulfosäuren der Anthracenreihe.* Die nach der Patentschrift 91152 (vgl. C. **97**. I. 1190) erhältlichen Leukoverbb. lassen sich leicht u. glatt durch sulfierende Mittel in Sulfoss. überführen. Als Sulfierungsmittel dienen konzentrierte oder rauchende Schwefels., sowie deren Ersatzmittel.

Die Leukosulfoss. sind direkter technischer Verwendung fähig, indem man sie in saurem Bade auf der animalischen Faser fixieren und dann durch Oxydation (z. B. mittels eines Chromkalibades) die Farbe auf der Faser selbst entwickeln kann. (Patentbl. **18**. 506. DRP. 92997. 12/3. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren stickstoffhaltiger Anthracenfarbstoffe.* Der in der Patentschrift 84509 beschriebene grüne Farbstoff, der durch Sulfurieren des Kondensationsprod. von 1 Mol. Chinizarin mit 2 Mol. p-Toluidin erhalten wurde, läſst sich auch in der Weise darstellen, daſs man die in der Patentschrift 92997 (siehe vorstehend) beschriebene Leukochinizaringrünsulfos. oxydiert. Die Oxydation der Leukosulfos. zur Farbstoffsulfos. kann in saurer oder alkalischer Lsg. geschehen. Die Sulfurierung der Leukoverb. und ihre Oxydation kann auch zu einer einzigen Operation vereinigt werden, wobei als Oxydationsmittel die Schwefels. selbst dient, indem man die Sulfurierungsschmelze einfach so lange auf 80—100° erwärmt, bis eine in W. gegossene Probe die blaugrüne Farbe des reinen Farbstoffes zeigt. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93310. 12/3. 96. — II. Zus.-Pat. zu 84509. 14/10. 94.; vgl. C. **96**. I. 1286. und I. Zusatz 89862. C. **97**. I. 527.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon.* In dem Verf. des Hauptpatentes 87729 kann die dort durch Zusatz von Reduktionsmitteln zu der Schwefelsäureschmelze des Dinitroanthrachinons bewirkte Überführung des letzteren in wasserlösliche Beizenfarbstoffe auch durch die reduzierende Einw. des elektrischen Stromes erreicht werden. Das Dinitroanthrachinon wird in der rauchenden Schwefels. bei gewöhnlicher Temperatur gel.; diese Lsg., in welcher sich die Kathode befindet, ist von der Anode, welche zweckmäſsig in Schwefels. von 66° Bé. eintaucht, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Der elektrische Strom wird nur so lange einwirken gelassen, bis alles Dinitroanthrachinon in Lsg. gegangen ist, und eine in W. gegossene Probe noch keinen oder nur sehr wenig unlöslichen Farbstoff abscheidet. (Patentbl. **18**. 506. DRP. 92998. 17/10. 96. — Zus.-Pat. zu 87729. 9/6. 92.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 720. und C. **96**. II. 983.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe.* Das Verf. des Hauptpatents läſst sich durch geeignete Auswahl des Kondensationsmittels so ändern, daſs auch die Kondensationsprodd. von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 1 Mol. eines Amins in glatter Weise erhalten werden können. Während für die Darst. der Dianilide Bors. den Vorzug verdient, bedient man sich zur Darst. der Monoanilide schwächer wirkender Agenzien. Als solche kommen in erster Linie in Betracht: Eg., Salzs., Benzoës. Auch Schwefels., Chlorzink etc. können Verwendung finden. Mit Anilin und Bors. verschmolzen, kondensieren sich die so erhaltenen Monoanilide weiter, und man erhält die Leukoverbb. der schon früher beschriebenen Dianilide. Durch Oxydation gehen sämtliche Leukooxyanthrachinonmonoanilide in blaue Farbstoffe über. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93223. 19/6. 96. — II. Zus.-Pat. zu 91152. 11/3. 96.; vgl. C. **97**. I. 1190 und I. Zus.-Pat. vgl. S. 688. 92591.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.* Bei der weiteren Ausbildung des in der Patentschrift 75469 beschriebenen Verfahrens hat sich gezeigt,

dafs gemischte, 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure enthaltende Disazofarbstoffe aus den im Hauptpatent genannten Paradiaminen der Diphenylreihe auch in der Art erhalten werden können, dafs man die Tetrazoverbb. derselben zunächst mit 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkal. Lsg. vereinigt und die so entstehenden Zwischenkörper der weiteren Kombination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen u. deren Sulfo- und Carbonss. unterzieht. Auf diese Weise gelangt man zu in ihrer Nüance vom Rot bis Grünblau variierenden Farbstoffen, die sich durch vorteffliche Affinität zur Pflanzenfaser, grofse Waschechtheit und Beständigkeit gegen Licht und SS. auszeichnen und wie diejenigen des Hauptpatentes einer weiteren Diazotierung und Kombination auf der Faser mit Aminen, Phenolen etc. fähig sind. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93276. 7/4. 93. — Zus.-Pat. zu 75469. 10/1. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 837 und C. **94**. II. 543.)

Otto N. Witt, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Acidylderivaten des α_1-Amido-α_3-naphtols.* Die in der Patentschrift 90596 beschriebenen Acidylderivate des α_1-Amido-$\alpha_3$naphtols (vgl. **97**. I. 837) haben sich als wertvolle Komponenten bei der Darst. von Azofarbstoffen erwiesen, da die mit ihnen hergestellten Färbungen sich durch ihre grofse Alkali- und Waschechtheit vor den bekanntlich wertlosen, aus α-Naphtol hergestellten auszeichnen. Man kann die erwähnten Farbstoffe sowohl auf der Faser wie in Substanz herstellen. Die Kuppelung wird in der bekannten Weise bei Gegenwart von Alkali ausgeführt. Die Nüancen der dargestellten Kombinationen variieren von Gelb- bis Blaurot. (Patentbl. **18**. 562. DRP. 93312. 12/9. 96.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Überführung der Nitroamidophenolsulfosäure in blaue, beizenfärbende Monoazofarbstoffe.* Die vom o-Amidophenol sich ableitende Amidophenolsulfos. kann durch Nitrierung bei Ggw. von konzentrierter Schwefels. glatt in die Nitroamidophenolsulfos. (1.2.3.5) übergeführt werden, welche dadurch ausgezeichnet ist, dafs sie beim Kuppeln ihrer Diazoverb. mit den Sulfoss. des α_1-α_4-Dioxynaphtalins u. α_1-α_4-Amidonaphtols Monoazofarbstoffe liefert, deren Chromlacke blau sind. Diese Farbstoffderivate färben chromgebeizte Wolle in der Nüance des Alizarinblau und werden zur Erzielung egaler Färbungen vorteilhaft nach Art der Säurealizarine sauer auf ungebeizte Wolle gefärbt u. durch Nachbehandlung mit Chromoxydsalzen entwickelt. (Patentbl. **18**. 577. DRP. 93443. 29/12. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Fuchsin mittels p-Amidobenzylalkohol.* Zur Darst. von Parafuchsin u. seinen Homologen wird p-Amidobenzylalkohol oder Anhydro-p-amidobenzylalkohol mit Anilin- u. salzsaurem Anilin, bezw. mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin in Ggw. von Oxydationsmitteln auf 150—170° erhitzt. (Patentbl. **18**. 592. DRP. 93540. 14/5. 95.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Arnold Reissert**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung nitrierter Phenylbrenztraubensäure.* Toluol und dessen höhere Homologen, welche in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe im Benzolkern eine Nitrogruppe enthalten, lassen sich mit den Estern der Oxals. bei Ggw. von alkoh. Natriumalkoholatlsg. zu den entsprechend substituierten Phenylbrenztraubenss. kondensieren. Die o-Nitrophenylbrenztraubens., aus o-Nitrotoluol und einem Oxalsäureester gewonnen, bildet glänzende, schwach gelbliche Nadeln vom F. 121°; durch Reduktion mit Zinkstaub und Egs. entsteht aus ihr die α-Indolcarbons. vom F. 203°. Die p-Nitrophenylbrenztraubens. krystallisiert aus Eg. in gelben Kryställchen, die 1 Mol. Egs. enthalten und bei 194° schm. Die p-Methyl-o-nitrophenylbrenztraubens. (aus Nitro-p-xylol) schm. bei 145°. m-Nitrotoluol reagiert nicht in dem angegebenen Sinne. Die neuen Substanzen sollen zur Darst. von Farbstoffen und Arzneimitteln Verwendung finden. (Patentbl. **18**. 478. DRP. 92794. 12/8. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenyldimethylpyrazolon.* 1 Mol. Acetylamidophenylhydrazin wird mit 1 Mol. Acetessigäther kondensiert u. das entstehende Acetylamidophenylmethylpyrazolon vom F. 197° mit Essigsäureanhydrid acetyliert, wodurch sich eine Diacetylverb. bildet, die als 1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-acetoxypyrazol anzusehen ist. Dieses krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 160—161° und geht bei

der Methylierung und darauffolgenden Behandlung mit Alkalien entsprechend den Angaben in den Patenten 72824 und 84142 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 282 und **28**. Ref. 1080; C. **94**. I. 847. und **96**. I. 79) in das bei 221° schm. p-Acetylamidoantipyrin über, aus dem durch Kochen m. S. Amidoantipyrin entsteht. Das p-Amidoantipyrin schm. bei 210°, ist in W., A., Chlf. leicht, dagegen in Bzl. swl. und bildet zum Unterschiede von seinem genannten Acetylderivat mit salpetriger S. keine grüne Nitrosoverb. (Patentbl. **18**. 478. DRP. 92990. 25/12. 94.)

The Clayton Aniline Company, Limited, Clayton b. Manchester, England, *Verfahren zur Trennung der im Handelsnitrotoluol vorhandenen Verbindungen*. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daſs die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien u. alkal. Erden auf das p-Nitrotoluol eine kräftigere, reduzierende Wirkung ausüben als auf das o-Nitrotoluol, u. besteht darin, daſs man Handelsnitrotoluol mit einer gröſseren Menge der genannten Sulfide (insbesondere Leblanc-Soda-Rückstände), als zur alleinigen Reduktion des vorhandenen p-Nitrotoluols erforderlich ist, in einem mit Rührwerk versehenen Kessel erhitzt, wodurch man ein an p-Toluidin reiches Toluidin und ein an o-Nitrotoluol reiches Nitrotoluol erhält, die dann mit Wasserdampf abgeblasen und mittels S. getrennt werden. (Patentbl. **18**. 479. DRP. 92991. 7/2. 96.)

W. Schmidt, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Campher in Pulverform*. Statt des im Hauptpatent angegebenen Bzn. als Lösungsmittel für in Pulverform überzuführenden Campher lassen sich noch andere Flüssigkeiten verwenden, sofern sie sich mit W. nicht mischen und einen unter 200° liegenden Kp. haben. Solche Lösungsmittel sind z. B. höher sd. KW-stoffe, CS_2 u. Chlf. (Patentbl. **18**. 479. DRP. 92992. 6/6. 96. — Zus.-Pat. zu 87614. 13/11. 94.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 727. C. **96**. II. 952.)

F. Röhmann und **A. Liebrecht**, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von jod- und bromhaltigen Eiweiſskörpern mit fest gebundenem Halogen*. Die jodhaltigen Eiweiſskörper des Patentes 79926 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 492), die sich auch durch Behandlung der Eiweiſskörper mit Jod bei Gegenwart von Alkohol herstellen lassen, und die bromhaltigen Eiweiſskörper, gewonnen aus Eiweiſskörpern und Brom bei Ggw. von A., enthalten das Halogen zum gröſsten Teil in locker gebundenem Zustande, so daſs aus ihnen schon durch schwache Basen und durch schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze der gröſste Teil des Halogens abgespalten wird. Behandelt man nun gemäſs der Erfindung solche Halogeneiweiſskörper mit SS. in der Wärme, so entstehen neue halogenhaltige Produkte, welche von den oben genannten Reagenzien nicht mehr angegriffen werden; sie erinnern in ihren Eigenschaften an die Albumosen und werden deshalb von den Erfindern Halogenalbumosen genannt. (Patentbl. **18**. 479. DRP. 92993. 27/6. 96.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtonitrilen und Amidonaphtoësäuren*. Im Gegensatz zur Naphthions. und einigen anderen Naphtylaminsulfoss. liefern gewisse Naphtylaminsulfoss. bei der Dest. mit Cyankalium reichliche Mengen der entsprechenden und bisher unbekannten Amidonaphtonitrile. Diese sind nicht nur unmittelbar von Wert als Ausgangsmaterial für Farbstoffe, z. B. Azofarbstoffe, sondern liefern auch bei der Verseifung Amidonaphtoëss., die ihrerseits wiederum zu Farbstoffsynthesen vorteilhafte Verwendung finden. Auf diesem Wege wurden die α_1-α_2-, α_1-β_2-, α_1-β_4- u. β_1-β_4-Derivate erhalten. (Patentbl. **18**. 503. DRP. 82995. 13/12. 96.)

Druckfehlerberichtigung.

1897. I. S. 1287 Sp. 1 Z. 9 v. o. statt: ulisch lies: Kulisch.
1897. II. S. 775 Z. 6 v. u. statt: keine lies: eine.

Schluſs der Redaktion: den 19. Okt. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

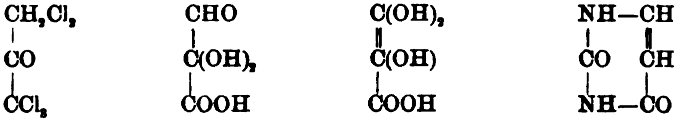
1897 Band II. Nr. 19. 10. November.

Organische Chemie.

Marcel Delépine, *Thermochemie des Formaldehyds.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 849—59. 5/10. — C. **97**. II. 341.) HESSE.

Paul Fritsch, *Über die Umwandlung des Pentachloracetons in Trichloracrylsäure und Monochlormalonsäure.* Das Pentachloraceton (Formel I., Darst. vergl. LIEBIG's Ann. **279**. 317; C. **94**. II. 468) steht im Zusammenhange mit dem Aldehyd der Mesoxals. (II.) und mit der Trichloracryls. (III.), deren Diureïd die Harns. ist.

I. II. III. IV.



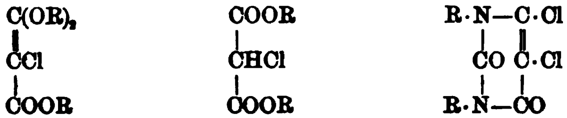
Man kann also vom Pentachloraceton zur Harns. oder wenigstens zu Derivaten des Uracils (IV., vergl. BEHREND, LIEBIG's Ann. **229**. 11; C. **85**. 679) gelangen. Vf. hat dieses Ziel zwar noch nicht erreicht, es gelang aber, aus Pentachloraceton in glatt verlaufenden Rkk. Trichloracryls. zu erhalten. Die im folgenden beschriebenen Umwandlungen des Pentachloracetons (I.) werden durch die Formeln V. bis X. angegeben ($R = C_2H_5$).

I. Umwandlung des Pentachloracetons in Heptachlorpropan. Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von Pentachloraceton mit dem gleichen Gewicht PCl_5 auf 180° (Rohr), Behandeln mit H_2O und Dest. im Vakuum wird *Heptachlorpropan* (V.) krystallinische, campherähnlich riechende M., F. 30°, Kp_{50}. 150—151°, Kp. 247—248° erhalten, welches von dem Heptachlorpropan von CAHOURS (LIEBIG's Ann. **76**. 283) verschieden ist.

V. VI. VII. VIII.

II. Umwandlung des Heptachlorpropans in Hexachlorpropylen erfolgt bei Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. KOH in 20%iger alkoh. Lsg. zu einer alkoh. Lsg. des Heptachlorpropans und schliefslichem $^1/_2$-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade. Das *Hexachlorpropylen* (VI.) ist ein himbeerartig riechendes Öl, Kp_{50}. 122—123°, Kp. 209—210°, $D^{20}{}_4$. 1,7652, $n_D{}^{20}$. = 1,5091.

IX. X. XI.

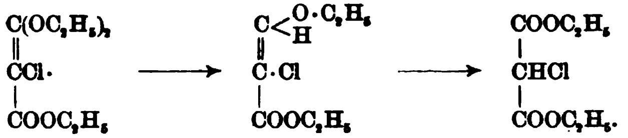


III. Umwandlung des Hexachlorpropylens in Orthotrichloracrylsäureäthylester wird durch Zusatz von Na-Alkoholatlsg. zu der alkoh. Lsg. des Hexachlorpropylens erreicht. Der *Orthotrichloracrylsäureäthylester* (VII.), ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Fl., Kp_{80}. 149°, Kp. 236—237°, D^{20}_{4}. 1,2183, n_D^{20}. = 1,4649.

IV. Umwandlung des Orthotrichloracrylsäureäthylesters in Trichloracrylsäureäthylester. Zwei Äthoxylgruppen werden beim Schütteln des Orthoesters mit konz. HCl abgespalten. Der *Trichloracrylsäureäthylester* (VIII.) ist eine pfefferminzartig riechende Fl., Kp_{80}. 112—114°; Kp. 192—194°, D^{20}_{4}. 1,3740, n_D^{20}. = 1,4839. — *Trichloracrylsäure*, $CCl_2{=}CCl\cdot COOH$, durch Verseifen des Esters erhalten, F. 73°, ll. in h. W., wl. in k. W. — Ag-Salz, $C_3O_2Cl_3Ag$. — *Trichloracrylsäureanhydrid*, $C_6Cl_6O_3$, durch Erhitzen von 10 g S. mit 5 g PCl_5 auf 80° dargestellt, F. 39—40°, ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — *Trichloracrylsäurechlorid*, ölige Fl., Kp. 158—165°. — *Trichloracrylsäureamid*, $C_3Cl_3O\cdot NH_2$, farblose Nadeln, F. 96—97°, ll. in A., Ä., h. W., wl. in k. W. — *Trichloracrylylharnstoff*, $C_4H_3\cdot Cl_3O_2N_2$, durch Erhitzen von 2 g Trichloracrylsäurechlorid mit 3 g Harnstoff auf 120° dargestellt, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 165°, wl. in k. W., zll. in A. und h. W.)

V. Umwandlung des Trichloracrylsäureäthylesters in α-Chlor-β-diäthoxyacrylsäureäthylester. Beim Versetzen des Trichloracrylsäureäthylesters mit Na-Alkoholatlsg. und schließlichen Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht der *α-Chlor-β-diäthoxyacrylsäureäthylester* (IX.), Öl, Kp_{80}. 157—159°, Kp. 226—230°, D^{20}_{40}. 1,0843, n_D^{20}. = 1,4319.

VI. Umwandlung des α-Chlor-β-diäthoxyacrylsäureäthylesters in Monochlormalonsäurediäthylester erfolgt beim Schütteln mit konz. HCl nach der Gleichung:



Der *Monochlormalonsäurediäthylester* hat Kp_{80}. 137—139°, Kp. 218—222°, D^{20}_{4}. 1,1776, n_D^{20}. = 1,4327.

Die beiden β-ständigen Cl-Atome des Trichloracrylsäureesters sind, wie obige Rkk. zeigen, sehr reaktionsfähig. Man wird also aus dem Trichloracrylharnstoff oder dessen Derivate Verbb. von der Formel XI. darstellen können. (LIEBIG's Ann. **297**. 312—22. 28/9. [3/8.] Marburg. Pharmazeutisch-chem. Univ.-Lab.) HESSE.

A. Pfob, *Über Nitrosoprodukte der Monoäther des Brenzkatechins.* Mit Rücksicht auf die stellungsisomeren Mononitrosoprodd. aus dem Phloroglucinäthyläther (MOLDAUER, Monatshefte f. Chemie **17**. 462; C. **96**. II. 729) schien es von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch andere Phenoläther sich analog verhalten. Vf. benutzte zu seinen Verss. das reine Guajakol. Die B. eines Nitrosoprod. aus Guajakol, dem die Konstitution $C_6H_3.O(1).OCH_3(2).NOH(4)$ zukommt u. das daher als *2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_7H_7NO_3$, zu bezeichnen ist, läßt sich durch Einw. von Nitriten bei niedriger Temperatur und bei Ggw. von Essigs. auf die in A. oder Alkalien gel. Substanz erzielen. 30 g Guajakol, in ca. 50 ccm absol. A. und 15 g Eg. gel. u. auf —2° abgekühlt, werden in eine konz. Lsg. von 21 g (100%) Kaliumnitrit tropfenweise einfließen gelassen, so daß die Temperatur niemals über 0° steigt; die M. wird bei niedriger Temperatur 12 Stdn. sich selbst überlassen, dann mit 600 ccm Eiswasser versetzt, wobei sich sofort kleine, nadelförmige Kryställchen (A) ausscheiden, die in

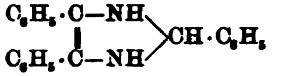
eine dunkle, schmierige M. eingebettet erscheinen und von der wss. Fl. (B) durch Absaugen getrennt werden. Die ausgeschiedene M. (A) wird nach dem Waschen über konz. Schwefels. im Vakuum getrocknet, mit absol. Ä. extrahiert und das bei teilweiser Verflüchtigung des Ä. sich ausscheidende Oxim durch wiederholtes Lösen in Ä. u. Behandeln der Lsg. mit Tierkohle gereinigt. Die Fl. B giebt beim Schütteln mit Ä. noch kleine Mengen von Oxim ab; sonst konnten keine Reaktionsprodukte daraus isoliert werden. — Das Oxim, gelblich weiſse Nädelchen, ist in A., Essigester und Chlf. ll.; Ä. und Bzl. lösen es schwieriger, Lg. gar nicht. W. löst erst in der Siedehitze und zers. die Verb. zum Teil. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen beginnt sich die Substanz bei 150° dunkel zu färben und beim weiteren Erhitzen zu zers. — Das *Kaliumsalz* (mittels alkoh. Kalilsg. hergestellt) ist purpurrot, krystallisiert schön, in W. ll., in A. unl., zers. sich beim Erhitzen unter Verpuffung. Aus seiner wss. Lsg. fällt $HgCl_2$ einen orangeroten, mikrokrystallinischen Nd. aus. — Essigsäureanhydrid führt das Monoxim in die *Monoacetylverbindung*, F. 156—158°, über. — Durch Einw. von Hydroxylamin entstand das *Methoxychinondioxim*, $C_6H_3(OCH_3)(NOH)_2$, F. 249—251° (bei 245° Braunfärbung), gelblichweiſse, seidenglänzende Nadeln, in W. unl., in Alkalien u. Ä. ll. Best führt diese Eigenschaften als charakteristisch für das Methoxychinondioxim an, so daſs das vom Vf. hergestellte Prod. mit diesem identisch sein muſs (Liebig's Ann. **255**. 185; C. **90**. I. 470). Demnach erscheint die Identität des *p-Nitrosoguajakols* von Best mit dem 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim sichergestellt. — Das Nitrosoguajakol wird in alkoh. Lsg. von einer konz., mit Salzs. angesäuerten Lsg. von $SnCl_2$ zu *2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$, reduziert, eine weiſse Substanz, die in wss. Lsg. sehr lichtempfindlich ist u. auf Zusatz von verd. Ätzkali sich prächtig violett färbt. Die Base lieſs sich ihrer Zersetzlichkeit halber nicht im freien Zustande abscheiden. — Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ihr *Triacetylderivat*, $C_6H_3(O \cdot C_2H_3O)(OCH_3)N(C_2H_3O)_2$, farbl. oder schwach gelb gefärbte Blättchen, in A., Bzl. und Essigester ll., wl. in Ä., F. 101°. Bei Behandlung mit HCl wird unter Abspaltung von Essigs. das Methoxyamidophenol zurückgebildet. — Bei mehrstündigem Erhitzen des 2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrats mit der 25-fachen Menge W. auf 150—160° trat die erwartete Umwandlung in *2-Methyläther des Oxyhydrochinons*, F. 79—81° (Will, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 606; C. **88**. 401) nur teilweise ein. — Daneben bildete sich ein Chlorhydrat, das jedoch nicht die unveränderte Ausgangssubstanz war und vom Vf. nicht näher untersucht wurde. — *2-Methoxy-p-chinon-4-monoximäther* gewinnt man bei Einw. von Kaliumhydrat und Jodmethyl auf das Oxim. F. 105—106°, ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in W., wird von $SnCl_2$ unter Abspaltung von $CH_3(OH)$ in das Chlorhydrat des 2-Methoxy-4-amidophenols übergeführt. Durch diese Rkk. ist die Identität der Prodd. aus p-Nitrosomethyl-o-anisidin und aus dem Guajakol, sowie deren Konstitution erwiesen.

Bei Einw. von Nitriten auf den Brenzkatechinmonoäthyläther konnte Vf. auch nur die B. eines Oxims beobachten, nämlich des *2-Äthoxy-p-chinon-4-monoxims*, $C_8H_9NO_3$, stark lichtbrechende, hellgelbe Kryställchen, in A., Essigäther, Bzl. ll. und in Alkalien mit feurigroter Farbe l.; aus letzterer Lsg. fällt durch weitere Zugabe von konz. Laugen ein grüngefärbtes, kryst. Kalisalz. Beim Erhitzen zers. sich das Nitrosoprod., ohne zu schmelzen. (Monatshefte f. Chemie **18**. 467—80. 30/9. [1/7.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) Proskauer.

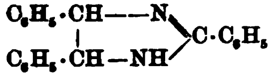
Marcel Delépine, *Einwirkung von Formaldehyd auf Amarin.* Die Rk. wurde studiert, um festzustellen, ob Amarin die symmetrische Formel I. oder die unsymmetrische Formel II. besitzt. Bei der Einw. von Formaldehyd könnten sich dann Prodd. von den Formeln III. oder IV. bilden. In Wirklichkeit verläuft die Rk. so, daſs bei Zusatz der äquimolekularen Menge Formaldehyd zu einer lauwarmen alkoh.

Lsg. von Amarin sich *Amarinformaldehyd*, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot CH_2O$, weiße Nadeln, F. 145°, welcher den Formaldehyd nur sehr lose gebunden enthält, entsteht. Beim Erhitzen auf 180° wird fast der gesamte Formaldehyd abgespalten, eine Abspaltung von H_2O hat also bei der Rk. nicht stattgefunden. Bei Einw. von NH_3 auf Amarinform-

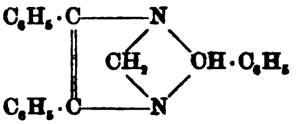
I.



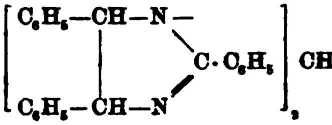
II.



III.



IV.



aldehyd wird die Verb. vollständig unter B. von Amarin und Hexamethylenamin zers. Amarinformaldehyd addiert 1 Mol. HCl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 864 bis 865. 5/10.) HESSE.

A. Kirpal, *Zur Kenntnis der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure.* OSTWALD hat bei seinen Unterss. über die Affinitätsgrößen organ. SS. die Werte der Hemipins. an einem aus Papaverin dargestellten Präparate bestimmt; da nun nach GOLDSCHMIDT die S. $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin nicht mit der aus Narkotin gewonnenen identisch ist, hat Vf. die Leitfähigkeit der letzteren ermittelt. Hierbei stellte sich $K = 0{,}110$ für die Hemipins. ($C_6H_2[OCH_3]_2[COOH]_2$ [1 : 2 : 3 : 4]) heraus, wogegen OSTWALD für die von ihm untersuchte *Metahemipinsäure* (1 : 2 : 4 : 5) K zu 0,145 fand. Die Hemipins. ist demnach schwächer als die Metahemipins. — *α-Hemipinsäuremethylester* lieferte für K einen Wert von 0,0160, *β-Hemipinsäuremethylester* von 0,130. Die S. ist also zwar stärker als ihre α-Esters., aber schwächer als die β-Esters. Dieser Unterschied liegt, wie OSTWALD schon anführt, in der Stellung der freien COOH-Gruppe. Da nun ähnliche Verhältnisse bei der Papaverins. und ihren Estern obwalten, hat Vf. auch diese berücksichtigt. Bei Betrachtung der Konstitution dieser Verbb. sieht man, daß der α-Hemipinsäuremethylester und der entsprechende β-Papaverinsäureester nur an einer Seite, benachbart dem COOH, sauerstoffhaltige Gruppen haben, während bei dem β-Ester der Hemipins. und dem γ-Ester der Papaverins. COOH von Sauerstoffgruppen eingeschlossen ist. Die beiden Methylester und der β-Äthylester der Papaverins. sind bekannt, der γ-Äthylester wurde neu für die Bestimmungen von K in gewöhnlicher Weise dargestellt aus Papaverins., A. u. konz. H_2SO_4. Der Papaverinsäure-γ-Äthylester schm. bei 184°. Die Bestimmungen der Leitfähigkeit mußten bei sehr großer Verdünnung wegen der schweren Löslichkeit der Verbb. ausgeführt werden.

Es ergab sich: 1. Für *Papaverinsäure-β-methylester*, $C_{14}H_8NO_4(OCH_3)_3$, $\mu\infty$ 350 (v bedeutet die Verdünnung in Litern, μ die beobachtete molekulare Leitfähigkeit bei 25° C.):

v	μ	100 m	100 K
512	290,17	82,9	0,78
1024	412,90	—	—

2. Für *Papaverinsäure-γ-methylester*, $\mu\infty$ 350:

v	μ	100 m	100 K
512	278,80	79,6	0,60
1024	393,11	—	—

Der γ-Ester leitet demnach schwächer als der β-Ester. Der stärkende Einflufs von O-Gruppen, wie er bei den Estern der Hemipins. beobachtet wurde, scheint in diesem Falle anderen Einflüssen gegenüber zurückzutreten. Es ist naheliegend, eine Erklärung für das Verhalten in der Stellung des N-Atoms zu vermuten u. das von OSTWALD für die Pyridincarbonss. aufgestellte Gesetz hier in Vergleich zu ziehen. Wiewohl die Ester der Papaverins. durch W. allein schwer verseifbar sind, so ist es doch immerhin in Anbetracht der grofsen Verdünnung der Lsg., die zur Verwendung kam, möglich, dafs die gefundenen Werte durch partielle Verseifung beeinflufst wurden, so dafs bindende Schlüsse aus obigen Zahlen nicht zu ziehen sind.

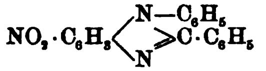
Das *Leitvermögen der Papaverinsäure* fand Vf. mit der von OSTWALD gefundenen Zahl übereinstimmend; *K* ist für diese S. sehr grofs. Bei einer Verdünnung $v = 512$ leitet sie stärker als ihre beiden Esterss.; bei steigender Verdünnung zeigt sich wieder die Erscheinung, die bei der Hemipins. gefunden wurde, dafs die Ester stärker als die freie S. sind. (Monatshefte f. Chemie **18**. 461—66. 30/9. [8/7.*] Chem. Lab. der Univ. Prag.) PROSKAUER.

A. Haller u. **A. Guyot**, *Synthesen mittels des o-Phtalyltetrachlorids vom Schmelzpunkt 88°. I. Darstellung des Diphenylanthrons.* Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 102—6; C. **95**. II. 363; Bull Soc. Chim. Paris **15**. 988—89; C. **96**. II. 784) mitgeteilt worden. Die Vff. berichten noch über eine *molekulare Verbindung von Diphenylanthron mit Nitrobenzol*, $C_{26}H_{18}O + {}^1/_2\,C_6H_5NO_2$, welche beim Lösen von Diphenylanthron im Nitrobenzol u. Abkühlen in Form gelber, durchsichtiger Tafeln erhalten wird. — Aus der Feststellung der Konstitution des Diphenylanthrons ergiebt sich auch, dafs das *Phtalyltetrachlorid*, F. 88°, die unsymmetrische Konstitution besitzt, d. h. es ist ein o-Carbonylchloridderivat des Phenylchloroforms. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 873—79. 5/10. Nancy. Fakultät der Wiss.) HESSE.

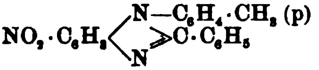
Marcel Delépine, *Hydrobenzamid, Amarin, Amarinhydrat und Lophin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 859—64. 5/10. — C. **97**. II. 523.) HESSE.

F. Muttelet, *Einwirkung von Benzoylchlorid auf monosubstituierte o-Diamine.* Über den wesentlichsten Teil dieser Arbeit ist bereits früher (S. 483 und 548) berichtet worden. Neu sind die folgenden Verss. über *Nitrierung der Anhydride:* Wird 1 Tl. des Anhydrids der Formel I. oder II. in 5 Tln. rauchender HNO_3 bei 5° gel.

I.



II.

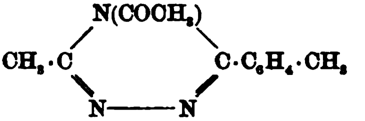


und 20 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur gelassen, so erhält man beim Ausfällen mit Eiswasser Dinitroverbb. 1. $R = C_6H_5$. Die *Dinitroverbindung*, $(NO_2)_2C_{19}H_{12}N_2$, krystallisiert aus A. in Schuppen, F. 220°. — 2. R = p-Tolyl, $C_6H_4 \cdot CH_3$. Die *Dinitroverbindung*, $(NO_2)_2C_{20}H_{14}N_2$, kryst. aus w. A. in kleinen Nadeln, F. 192°. — *Reduktion der Dinitroanhydride* erfolgt in gleicher Weise, wie die der Mononitroverbb. 1. $R = C_6H_5$. Die *Diamidoverbindung*, $(NH_2)_2 \cdot C_{19}H_{12}N_2$, wird aus A. in langen Nadeln, welche bei 130° weich werden, dann wieder erstarren und bei 229 bis bis 231° schm., gewonnen. — 2. R = p-Tolyl, $C_6H_4CH_3$. — Die *Diamidoverbindung*, $(NH_2)_2 \cdot C_{20}H_{14}N_2$, krystallisiert in krystallinischen, rosenroten Körnern, F. 213°, läfst sich diazotieren und kuppelt mit Sulfonaphtolen unter B. von Farbstoffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 865—73. 5/10. Paris. Ecole municipale de physique et de chimie.) HESSE.

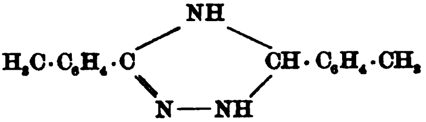
A. Pinner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.* (Fortsetzung von LIEBIG's Ann. **297**. 271; C. **97**. II. 944.) *I. Derivate des p-Tolenylimidoäthers*

(vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3275; **30**. 1878; C. **95**. I. 154; **97**. II. 753). *p-Tolenylhydrazidinchlorhydrat*, $C_8H_{11}N_3 \cdot HCl$. Farblose, glänzende Prismen; ll. in W., A. — *p-Toluyltolenylhydrazidin*, welches Vf. jetzt $C_7H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(OH) \cdot C_7H_7$ formuliert, wird am bequemsten durch Einw. von $NaNO_2$ auf Ditolenylhydrazidin in verd. salzs. Lsg. erhalten; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat liefert es *Methyl-p-tolylacetyltriazol* (I.). (Durchsichtige Prismen aus verd. A.; F. 112°; ll. in h. A.) — *Benzenyl-p-tolenylhydrazidin*, $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wird erhalten, wenn man salzs. Benzimidoäther in 2 Mol. KOH einträgt u. die wss. Lsg. von 1 Mol. salzs. Tolenylhydrazidin nebst so viel A., dafs eine klare Fl.

I.

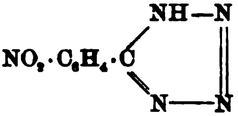


II.

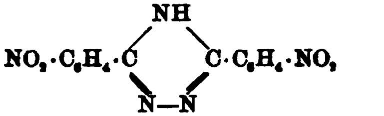


entsteht, hinzugiebt. Gelbliche Blättchen vom F. 170°; geht leicht in Phenyl-p-tolyltriazol über. — Das *Ditolyldihydrotriazol* (II.) ist Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3290 (C. **95**. I. 155) als Ditolenylimidin, $C_{16}H_{17}N_3$, beschrieben worden; das beim Kochen dieser Substanz mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat entstehende Produkt wurde l. c. als Triacetylverb. angesehen, dürfte aber in Wahrheit, wie Vf. jetzt auch annimmt, *Diacetylditolyldihydrotriazol*, $C_{16}H_{15}N_3(COCH_3)_2$, sein. — II. *Derivate des Phenylacetimidoäthers* (in Gemeinschaft mit C. Goebel) cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1886; C. **97**. II. 755. — III. *Derivate des Phenyloxacetimidoäthers* (bearbeitet von J. Colman) cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1890; C. **97**. II. 756. —

III.



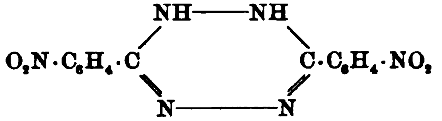
IV.



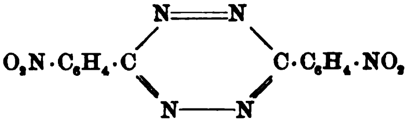
IV. *Derivate des Furfurimidoäthers* cf. Pinner und Caro, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 465; C. **95**. I. 840. Zu bemerken ist, dafs Vf. das dreiwertige Radikal $C_4H_3O \cdot C\equiv$ als Furfuryl, das einwertige $C_4H_3O—$ als Furyl bezeichnet. — V. *Derivate des β-Naphtenylimidoäthers.* Vgl. die Inauguraldissertation von A. Salomon und Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1879 (C. **97**. II. 753). — VI. *Derivate des p-Nitrobenzimidoäthers* (aus der Inaug.-Dissert. von F. Gradenwitz [Berlin 1896] mitgeteilt). Aus p-Nitranilin nach Sandmeyer dargestelltes p-Nitrobenzonitril wurde nach bekannter Methode in *p-Nitrobenzimidoäthyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$, übergeführt. Nadelsterne; F. 78°. — Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O_3 \cdot HCl$. Grofse, glänzende Prismen, die durch W. in p-Nitrobenzoësäureäthylester u. Salmiak zerlegt werden und nach vorhergehender Zers. in Chloräthyl und p-Nitrobenzamid bei 197° schm. — Pt-Salz. Gelbliche, glänzende Nadeln; F. 141°. — Sulfat, $C_9H_{10}N_2O_3 \cdot H_2SO_4$. Nadeln; ll. und zers. — *p-Nitrobenzamidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Nadeln; F. 215°; l. in A., Ä. — Chlorhydrat, $C_7H_7N_3O_2 \cdot HCl$. Rhombische, stark lichtbrechende Nadeln. — *Acetyl-p-nitrobenzamid*, $(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$, beim Kochen des salzs. Imidoäthers mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. Sechsseitige Tafeln aus A.; F. 165°. — Da in der in anderen Fällen verwandten, stark alkal. Reaktionsfl. Zers. des Imidoäthers unter Rückbildung von p-Nitrobenzonitril eintritt, wurde die Vereinigung mit Hydrazin in folgender Weise ausgeführt: Die nach Herzfeld durch Einw. von trockenem $Ca(OH)_2$ auf Hydrazinsulfat in Ggw. von

abs. A. dargestellte alkoh. Hydrazinlsg. wurde mit dem in Ä. gel. Imidoäther versetzt u. dann solange A. hinzugegeben, bis eine klare Fl. entstanden war. Aus dieser schied sich bei mehrtägigem Stehen eine rote Krystallmasse ab, die aus dem Monohydrazidin und Umsetzungsprodd. desselben bestand. Durch 2%ige Essigs. wurde das *p-Nitrobenzenylhydrazidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot NH_2$, extrahiert. Rote glänzende Nadeln aus A.; F. 195° unter Zers.; l. in A., Ä., Bzl. — Pikrat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln; F. 197°. — *p-Nitrophenyltetrazol* (III.), auf Zusatz von $NaNO_2$ zur essigs. Lsg. des Hydrazidins. Weiſse Nadeln aus A.; F. 219° unter Rotfärbung; wl. in k., leichter in h. W. und A. — *Di-p-nitrobenzenylhydrazidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 1½ Mol. freiem Imidoäther und 1 Mol. alkoh. N_2H_4. Rote, rhombische Krystalle aus Anilin; beginnt bei ca. 220° sich zu entfärben und schmilzt bei 257°, dem F. des Triazols; swl.; nur schwach basisch. Chlorhydrat, $C_{14}H_{12}N_6O_4 \cdot 2HCl$. Geht beim Erhitzen oder längeren Erwärmen mit Salzs. ebenfalls in das Triazol über. — Nitrat, $C_{14}H_{12}N_6O_4 \cdot 2HNO_3$. Gelbes Pulver;

V.



VI.



F. 143° unter Aufschäumen. — *Di-p-nitrophenyltriazol* (IV.), aus dem Dihydrazidin durch Kochen mit Eg. Farblose Nadeln aus A.; F. 257°; zll. in A., wl. in W.; sublimierbar. — Acetylverbindung, $C_{14}H_8N_5O_4(COCH_3)$. Nadeln; F. 237°. — *Di-p-nitrophenyldihydrotetrazin* (V.), bei Anwendung von 1½ Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Imidoäther. Rote Nadeln; F. 215°; l. in A., Bzl., Aceton. — *Di-p-nitrophenyltetrazin* (VI.), durch Oxydation aus V. erhalten. Rote, flache Nadeln; F. 218°; ll. in Anilin, unl. in A., Ä., Bzl., Aceton. (Liebig's Ann. **298**. 1—53. 14/10. [23/6.].) Stelzner.

Max Bamberger u. **Anton Landsiedl**, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze.* III. Abhandl. (Monatshefte f. Chemie **15**. 505; C. **94**. II. 889). I. *Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.* In der zitierten Arbeit hat einer der Verfasser dem Überwallungsharze der Schwarzföhre das *Pinoresinol* isoliert und ihm die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_6$ zugeschrieben. Um diese Substanz krystall. zu erhalten, ist die Darst. des reinen Kaliumsalzes erforderlich, aus dem sich das Resinol dann leicht erhalten läſst. Die Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichtes eines so rein dargestellten Resinols führte zu der Zus. $C_{19}H_{20}O_6$, die statt der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zu substituieren ist. Zugleich werden die von A. Heimerl ausgeführten krystallographischen Messungen mitgeteilt. Die früher konstatierte Methylzahl lieſs sich von neuem bestätigen.

II. *Das Überwallungsharz der Fichte.* Das hierin befindliche Resinol zeigte alle Eigenschaften des Pinoresinols und ist als identisch mit diesem anzusehen. Das *Diacetylpinoresinol* zeigte F. 164°, wie das Derivat des Resinols aus der Schwarzföhre; das *Dimethylpinoresinol* schm. nicht, wie früher angegeben, bei 98° C., sondern bei 94° C. — *Diäthylpinoresinol*, F. 118°. — Beim Lösen des Pinoresinols in Eg. und Einw. von konz. HNO_3 bei —20° auf diese Lsg. entstand *Dinitroguajakol*, F. 122°, der Pikrins. ähnliche Krystalle; Vff. stellten das K- und Ba-Salz dieser Verb. her. $ZnCl_2$ reduziert die Dinitroverb. zu dem entsprechenden Diamidoguajakol. (Vff. analysierten das $SnCl_2$-Doppelsalz.) — Brom führt das Pinoresinol in *Dibrompinoresinoldibromid*, $C_{18}H_{16}O_6Br_4$, über; F. 225° C., wl. in Bzl., Toluol u. Chlf.

Das Überwallungsharz der Fichte läſst sich ebenso wie das der Schwarzföhre in zwei verschiedene Harze zerlegen, von denen das eine, *α-Harz*, in Ä. l., das andere,

β-Harz, darin unl. ist. Das erstere ist weifs und beträgt 80%, das andere braun u. beträgt 20% des gesamten Harzes. Nachdem sich das α-Harz durch Verseifen mit Kalilauge in Abietins., p-Cumars. und einen Harzalkohol (Pinoresinol) hat zerlegen lassen, ist es als ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester u. p-Cumarsäurepinoresinolester anzusehen, und zwar ist der erstere Ester in überwiegender Menge vorhanden. Vff. konnten diese Ester nicht von einander trennen. Ein direkt aus den Komponenten dargestellter Abietinsäurepinoresinolester wurde als hellgelb gefärbte M. gewonnen, die bei der Verseifung mit KOH ein ganz analoges Verhalten wie das α-Harz zeigte. — Der in Ä. unl. Teil des Überwallungsharzes, das *β*-Harz, zeigte die Eigenschaften eines Tannols. Die Bestimmung der Methylzahl gab den Wert von 56,7; seine alkoh. Lsg. liefert mit Fe_2Cl_6 einen braunschwarzen, mit $K_2Cr_2O_7$ einen rotbraunen u. mit Bleizucker einen hellbraunen Nd. Bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge wurde neben einer geringen Menge p-Cumars. eine Substanz isoliert, die der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zufolge nach der Formel $C_{22}H_{26}O_6$ zusammengesetzt ist und von Vff. *Pinoresinotannol* genannt wird. Die Methylzahl des vier Tage lang mit KHO gekochten *β*-Harzes war fast die gleiche wie die des unveränderten Harzes. — Das genannte Tannol lieferte nach der Baumann'schen Methode ein *Benzoylderivat*, hellbraunes Pulver, in A. wl., ll. in Aceton, unl. in kalter Kalilauge, und ferner das *Dimethylpinoresinotannol*. Die Anzahl der freien (OH)-Gruppen liefs sich nach den Analysenresultaten dieser beiden Derivate nicht angeben.

III. *Das Überwallungsharz der Lärche.* Nach Krasser läfst sich typisch sprödes und weniger sprödes Überwallungsharz unterscheiden. Die mkr. Beobachtung der Einw. von Schwefels. auf die Harzsplitter ergiebt, dafs sich die M. des Harzes aus Körpern zusammensetzt, die darin teils mit blauer, teils mit rosenroter, teils mit gelber Farbe gel. werden. — Das Überwallungsharz der Lärche hat die Methylzahl 45. Aufgearbeitet nach dem Verf., wie bei dem Föhrenharz beschrieben (Monatshefte f. Ch. **12**. 441; C. **93**. I. 328), liefs sich darin Kaffees. nachweisen, ebenso Vanillin u. eine der Ferulas. ähnliche S. — Das im Lärchenharz befindliche *Lariciresinol*, F. 164°, weifse, in A. und Ä. ll. Krystalle, besitzt die Zus. $C_{16}H_{19}O_5$; definitiv entschieden sich Vff. jedoch noch nicht für diese Formel, da die gefundene Methylzahl sich nicht gut mit ihr in Einklang bringen liefs. Vff. analysierten das *Kaliumsalz*, für das sie vorläufig die Zus. $C_{16}H_{17}O_5K_2 + 2H_2O$ aufstellen. Bei Behandlung mit Acetylchlorid wurde ein bei 159° schm., in langen Nadeln kryst. Acetylderivat erhalten; aus den Analysen war nicht die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen erkennbar. — Beim Kochen von Lariciresinolkalium mit Essigsäureanhydrid erhält man *Triacetyllariciresinol*, F. 85°. (Monatshefte f. Chemie **18**. 481—509. 30/9. [1/7.*) Lab. allg. Chemie techn. Hochsch. Wien.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

Wilhelm Schieber, *Über die Verbindungsgrenze des Benzaldehyds mit Blausäure in verdünnter Lösung.* Nach Fromm (Apoth.-Ztg. **12**. 254; C. **97**. I. 1101) soll in einem Bittermandelwasser, welches nach den im Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Verhältnissen (W., A., Blaus.) zusammengesetzt ist, bei einem Verhältnis von 1 Teil HCN auf 7 Teile Benzaldehyd das Maximum der Verbindungsfähigkeit zu Benzylidencyanhydrin erreicht sein. Vf. hat diese Angaben geprüft und dieselben (auch bei Fortlassung des A.) nicht bestätigt gefunden. (Z. Österr. Apoth.-V. **1897**. 522; Apoth.-Ztg. **12**. 571. 28/8.) v. Soden.

Aufrecht, *Beitrag zur Kenntnis der Schilddrüsenpräparate.* Die im Handel vorkommenden Schilddrüsenpräparate weichen sehr in ihrer Zus. ab. So schwankt der Jodgehalt von 0 bis 0,094%. (Pharm. Ztg. **42**. 570. 21/8.) Siegfried.

Vamossy, *Anesin* ist eine wss. Lsg. des durch Umlagerung der Atome des Acetonchloroforms entstehenden tertiären Trichlorbutylalkohols $(CH_3)_2 : COH \cdot CCl_3$, welche sich als ein ungiftiges, dem Chloralhydrat ähnlich wirkendes Hypnotikum u. lokales Anästhetikum erwiesen hat. Anesin ersetzt eine 2%ige Cocaïnlsg. und reduziert in der Kälte langsam ammoniakalische Silberlsg. (Apoth.-Ztg. **12**. 608. 11/9.) v. SODEN.

A. Lieven, *Jodterpin*, $C_{10}H_{16}J$, ist eine dunkelbraune Fl. von terpentinähnlichem Geruch, D^{15}. 1,19, Kp. 165—175°, ll. in A., Bzl., PAe., Chlf., mischbar mit Fetten und Vaseline. Es soll als Ersatz für Jodoform u. Jodtinktur dienen. (Intern. med. Kongreſs in Moskau **1897**; Apoth.-Ztg. **12**. 609. 11/9.) v. SODEN.

A. Eichengrün, *Über Eisensomatose*. Die guten Erfolge, welche durch Somatose bei Blutarmut erzielt worden sind, veranlaſsten Vf., eine Eisenverb. der Somatose darzustellen, welche Leichtlöslichkeit u. Geschmacklosigkeit besitzt u. das Fe fest gebunden hält. Diese „Eisensomatose" (BAYER & Co., Elberfeld) ist ein hellbraunes, in wss. Fll. ll. Pulver. Ihre Lsg. wirkt selbst nach wochenlangem Gebrauch nicht auf die Magenwände ein, wird weder durch NH_3, Alkalicarbonate, noch durch stark verd. SS. gefällt und beim Erwärmen nicht koaguliert. Eisengehalt des Präparates 2%. (Pharm. Centr.-H. **38**. 601—3. 16/9.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Jodogallicin* oder *Wismutoxyjodidmethylgallol*, $C_6H_2 \cdot COOCH_3 \cdot (OH)_2OBi<^{OH}_{J}$, ist ein leichtes, amorphes, graues, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Pulver, welches durch SS., Alkalien und W. (bei langer Einw.) in seine Komponenten zerlegt wird. Es wird durch Einw. von Wismutjodid auf Gallussäuremethylester dargestellt (SANDOZ & Co., Basel) u. soll das Jodoform weit übertreffen. (Pharm. Centr.-H. **38**. 604. 16/9.) v. SODEN.

Karl Arnold und **Heinrich Zellner**, *Die Jodvasogene*. Die von den Vff. gemachten Jodanalysen der KLEVER'schen u. PEARSON'schen Fabrikate ergaben einen Jodgehalt von 2,1—4,3% in der 10%igen PEARSON'schen und von 5,9% in der KLEVER'schen Jodvasogene, während AUFRECHT kürzlich für Jodvasogene P. 9,87% und für Jodvasogene KL. 4,9% gefunden hat. Die von den Vff. angewandte Jodbestimmungsmethode war folgende: 30 Tropfen Jodvasogene wurden mit 55 g eines Gemisches von 2 Tln. KNO_3 und 1 Tl. Na_2CO_3 innig verrieben, vorsichtig auf einer kleinen Flamme zum Schmelzen gebracht u. umgerührt. In dem Filtrat der in W. gel. Schmelze wurde das J mit $AgNO_3$ gefällt, durch NH_3 vom beigemengten AgCl befreit und als AgJ gewogen. AUFRECHT hat bei seiner Unters. wahrscheinlich den starken Chlorgehalt der Jodvasogene nicht berücksichtigt. — Das städtische Untersuchungsamt fand in der PEARSON'schen Jodvasogene nur 1,54% Jod. (Pharm.-Ztg. **42**. 616—17. 8/9. Hannover. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) v. SODEN.

Aufrecht, *Jodvasogene*. Die von ARNOLD und ZELLNER angewandte Methode (vgl. vorst. Ref.) der Jodbestimmung ist unbrauchbar. Vf. hat reines Jod nach dieser Methode bestimmt und 25—30% zu wenig gefunden. Vf. hatte seine früheren Jodbestimmungen sorgfältig durch Verbrennung der Jodvasogene im Schieſsofen nach der Natronkalkmethode angestellt. Die Verschiedenheit der Jodanalysen rührt jedenfalls zum groſsen Teil von dem verschiedenen Jodgehalt der Handelspräparate her. (Pharm.-Ztg. **42**. 638—39. 18/9. Chem.-bakteriol. Inst. d. Vf.'s.) v. SODEN.

Karl Dieterich, *Über die Wertbestimmung der Kolanuſs und des Kolaextraktes*. A. Kolanüsse. Der Vortrag behandelt die zahlreichen Arbeiten verschiedener Autoren u. die eigenen Unterss. des Vf.'s, über welche teilweise schon früher referiert wurde

Wie KNOX und PRESCOTT schon annehmen, ist das von JEAN dargestellte *Kolanin* kein einheitlicher Körper. Zur Wertbestimmung der Kolanufs genügt, abgesehen von der Fett-, W.- und Aschengehaltsermittlung, die Bestimmung des Caffeïn- und Theobromingehaltes, wobei letzteres in Anbetracht seiner geringen Menge als Caffeïn mitbestimmt u. berechnet werden kann. Es ist aber medizinisch wichtig, zu ermitteln, wie viel freies und wie viel (an Kolagerbs.) gebundenes Gesamtalkaloid in den Kolanüssen vorhanden ist. Hierauf haben alle früheren Bestimmungsmethoden keine Rücksicht genommen, ausgenommen die nicht einwandsfreie Methode von KNOX und PRESCOTT (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 63; C. **97**. I. 931), welche wahrscheinlich infolge der Mitbestimmung anderer N-haltiger Verbb. einen viel zu hohen Caffeïngehalt ergiebt.

Vf. hat eine brauchbare Alkaloidbestimmungsmethode ausgearbeitet. Bestimmung des Gesamtalkaloids (Caffeïn und Theobromin) der Kolanufs: 10 g der feingeraspelten, mit etwas W. befeuchteten Droge werden mit 10 g ungelöschtem gekörnten Kalk gemischt u. $^3/_4$ Stdn. im SOXHLET'schen App. mit Chlf. extrahiert. Der Auszug wird nur annähernd zur Trockne verdampft, der Rückstand in 20 ccm Normalsalzs. (sehr gelinde erwärmen!) gel., filtriert und auf 100 ccm gebracht. Die salzsaure Lsg. wird dann stark ammoniakal. gemacht, $^1/_4$ Stde. (öfters umschütteln!) stehen gelassen und dreimal mit je 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Die Chloroformlsg. wird vorsichtig verdampft u. das rückständige, völlig weifse Caffeïn bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Bestimmung des freien und gebundenen Caffeïns und des Fettes: 10 g feingeraspelte Droge werden mit 10 g grobem, reinem Sandpulver gemischt und 2 Stunden im SOXHLET-App. mit Chlf. extrahiert. Durch Verdunsten der Chloroformlsg. und Trocknen bis zum konstanten Gewicht erhält man das Gesamtgewicht von Fett und freiem Caffeïn. Diese Mischung wird mit W. ausgekocht u. durch Eindampfen des Filtrats das Rohcaffeïn gewonnen, aus dem wie oben durch Behandlung mit 20 ccm Normalsalzs. etc. reines, freies Caffeïn dargestellt wird. Durch Abziehen desselben von dem Gesamtcaffeïn erhält man die Menge des gebundenen Caffeïns. — Die vom Vf. untersuchten, getrockneten, nicht gerösteten Kolanüsse enthielten gebundenes Caffeïn 0,788—1,252%, freies Caffeïn 0,106—0,778%, Fett 0,324—1,298%, Asche 2,79—5,46%. — Ungeröstetes Kolanufspulver, mit der Hälfte Magnesia usta gemischt u. mit verd. (70%ig.) A. im warmen Zimmer extrahiert, giebt einen blaugrün fluoreszierenden Auszug. (Forts. folgt.) (Naturforscherverss. **1897**. Braunschweig; Pharm.-Ztg. **42**. 647—50. 22/9. Sep. v. Vf.)

v. SODEN.

A. Eichengrün, *Über Protargol.* Dieser Körper gehört zu einer neuen Klasse von Verbb., welche durch Einw. von Ag auf gewisse Proteïnstoffe entstehen. Dieselben werden weder durch SS., noch Alkalien gespalten. Der therapeutisch wichtigste Repräsentant dieser Körpergruppe ist das Protargol (BAYER & Co., Elberfeld), hellgelbes, in W. ll. Pulver, welches 8,3% Ag enthält. Seine Lsgg. werden weder durch Alkalien, Schwefelalkalien, Eiweifs oder NaCl gefällt, noch durch SS. zers. Konz. HCl giebt einen Nd. von Protargol, welcher beim Verdünnen sich wieder l. Infolge der festen B. des Ag bewirkt das Präparat weder Reizerscheinungen, noch Schmerzgefühl. Es besitzt hervorragende antibakterielle Eigenschaften und wird bei Behandlung von akuter Gonorrhöe sehr empfohlen. (Pharm. Centr.-H. **38**. 639 bis 640. 30/9.)

v. SODEN.

E. Täuber, *Über Holocaïn, ein neues lokales Anästheticum.* (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 275—78. — C. **97**. I. 1100.)

v. SODEN.

H. Thoms, *Über Yohimbeherinde und das Yohimbin.* SPIEGEL (Chem.-Ztg. **1896**) hat in der Rinde aufser einem Farbstoff zwei Alkaloide, das Yohimbin u. *Yohimbenin*, letzteres nur im unreinen Zustande, aufgefunden. Nach ihm hat das Yohimbin die

Zus. $C_{23}H_{32}N_2O_4$ oder $C_{21}H_{28}N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$ und ist eine tertiäre Base. Dieselbe krystallisiert in mattglänzenden, weifsen Nadeln aus verd. A., F. 231°, sll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, l. in Bzl., swl. in W. Konz. H_2SO_4 l. Yohimbin farblos; giebt man in diese Lsg. ein Kryställchen Kaliumdichromat, so entsteht ein Streifen mit blauviolettem Rande, der allmählich schmutziggrün wird. — Vf. hat von einem Hamburger Haus eine Rinde mit Namen „Yumbehoa" bekommen, welche nach der Unters. von Prof. SCHUMANN mit der Yohimbeherinde ziemlich sicher identisch ist. Das aus der Droge isolierte Yohimbin zeigte F. 234° und wurde folgendermafsen dargestellt: Die Rinde wird mit HCl-haltigem, starkem A. extrahiert und der vom A. befreite Extrakt mit W. behandelt. Das wss. Filtrat wird mit Soda übersättigt und mit Ä. ausgeschüttelt. Die äther. Auszüge hinterlassen ein braunes, weiches Harz, welches in verd. H_2SO_4 gel., filtriert und zuerst wiederholt mit Chlf., dann mit Ä. geschüttelt wird. Aus der so gereinigten schwefelsauren Lsg. scheidet Soda einen weifsen, an der Luft braun werdenden Körper ab, welcher durch Chlf. ausgeschüttelt wird. Aus letzterem werden die Alkaloide wieder durch Schütteln mit verd. H_2SO_4 entfernt. Diese zweite schwefelsaure Lsg. wird wieder mit Soda gefällt u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Chlf. hinterbleibt ein brauner Sirup, welcher mit PAe. verrieben, in ein mikrokrystallinisches, gelbes Pulver übergeht. Dieses Alkaloidgemisch (Ausbeute 0,54%) läfst sich durch wiederholte Behandlung mit k. Bzl. in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die schwer lösl., aus h. Bzl. kryst., das Yohimbin ist. Das zweite Alkaloid, welches in Chlf.-Lsg. grün fluoresziert, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Auch die Blätter des Yumbehoabaumes enthalten Yohimbin. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 279—83. 9/10. [3/9.] Berlin. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

C. C. Keller, *Zur Digitalisfrage.* Eine Abwehr. — Vf. weist den Vorwurf der Leichtfertigkeit seitens KILIANI's (S. 764) energisch zurück. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 317—22. 9/10. 3/9. Zürich.) v. SODEN.

O. von Boltenstern, *Über Jodvasogene.* Vf. bemerkt zu der Abhandlung von ARNOLD und ZELLNER (vgl. S. 977), dafs das von PIEPER untersuchte Jodvasogen mit einem Gehalt von nur 1,16% Jod (das Jod wurde durch Erhitzen mit Kalk im einseitig geschlossenen Rohr bestimmt) jedenfalls echtes KLEVER'sches Fabrikat gewesen ist. (Pharm. Ztg. **42**. 682. 6/10. Hamburg. Fabrik von E. T. PEARSON.) v. SODEN.

E. Lemport, *Über das Pepton der süfsen Mandeln.* Zur Darst. des Peptons werden süfse, geschälte Mandeln mit W. zu einer Emulsion angestofsen und nach eintägigem Stehen mit überschüssiger Pikrins., um Eiweifskörper zu fällen, versetzt. Die abfiltrierte Fl. wird mit Phosphorwolframs. versetzt, welche zur Fällung von Pepton geeigneter wie Tannin ist, der Nd. mit einem mit H_2SO_4 schwach angesäuerten W. ausgewaschen und mit Ätzbaryt und W. verrieben. In die abfiltrierte Fl. leitet man CO_2 (Entfernung von $Ba(OH)_2$) ein, kocht das Filtrat auf, filtriert wieder und dampft zur Trockne ein. Das rückständige Pepton (Ausbeute 0,25%) bildet, verrieben, ein gelbliches, in W. ll. Pulver, unl. in A. u. Ä.; $[\alpha]_D$ = ca. —30°. Es besteht aus Albumosen und wahrem Pepton. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 528 bis 529. 7/9. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) v. SODEN.

M. Frischmuth, *Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniakum.* Zur Gewinnung des Gummis wurde persisches Ammoniakharz, grob gepulvert, mit Glaspulver gemischt und wiederholt mit 90%ig. A. mehrere Tage lang digeriert. Der Rückstand wurde in W. gel., einige Stunden erhitzt, filtriert, mit HCl angesäuert u. mit dem doppelten Volum 96%ig. A. gemischt, wobei das Gummi ausfällt. Letztere Operation (Lösen in W. u. Fällen mit A.) wurde so lange wiederholt, bis das Gummi

pulverig ausfiel. Es wurde dann mit Ä. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 11%. Das Gummi hat die Zus. $C_{17}H_{28}O_{14}$, verliert bei 100° 7,36% H_2O, und giebt beim Veraschen 2,51% Rückstand. Es ist ein weißes, in k. W. wl., geruch- und geschmackloses Pulver; $[\alpha]_D = -32,63°$. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rußland **36**. 542—43. 14/9.) v. Soden.

Adam Jaworowsky, *Entdeckung einer Beimischung von Curcuma zum Rhabarberpulver.* 1 g Rhabarberpulver wird mit 10 ccm Chlf. geschüttelt, das Filtrat mit der 15-fachen Volummenge PAe. gemischt und in 2 Tle. geteilt. Der eine Teil wird mit 2—3 ccm konz. H_2SO_4 (1,84), der andere mit 1—1,5 ccm gesättigter Boraxlsg. geschüttelt. Ist das Rhabarberpulver rein, so ist die Chloroformlsg. strohgelb, welche Farbe nach dem Mischen mit PAe. verschwindet. Beim Schütteln mit der H_2SO_4 färbt sich dieselbe hellbraun, während die Mischung farblos bleibt. Boraxlsg. ruft keine Veränderung hervor. Bei einer Verfälschung mit Curcuma ist der Chloroformauszug gelbbräunlich mit grüner Fluoreszenz; auf Zusatz von PAe. entsteht ein gelber, flockiger Nd., ohne daß die Fl. ihre Farbe verliert. Nach Zugabe der H_2SO_4 wird die Fl. violett und die H_2SO_4 selbst fuchsinrot. Beim Schütteln mit Boraxlsg. färbt sich diese, falls Verfälschung vorliegt, violett. — Die Rkk. sind sehr empfindlich. (Pharm. Z. f. Rußland **36**. 543—44. 14/9.) v. Soden.

Schreiber u. **Waldvogel**, *Über Sanose, ein neues Eiweißpräparat.* Die Sanose (Schering) enthält 20% Caseïn und 20% Albumose und bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit W. eine Emulsion giebt. — Caseïn, welches beim Kochen mit W. sich zu einer fadenziehenden, dichten M. verkleistert, giebt, mit nur $^1/_8$ seines Gewichtes Albumose fein verrieben, beim Kochen mit W. eine milchartige Fl. Diesem eigenartigen Verhalten der Albumose zum Caseïn verdankt es die Milch vielleicht, daß sie beim Kochen ihren emulsionsartigen Charakter nicht verliert. — Die Sanose ist ein leicht resorbierbares Eiweißpräparat; sie wird bei 40° durch Trypsin oder Pepsinsalzs. leicht verdaut. (Dtsch. med. Wchschr. **1897**. 65; Apoth.-Ztg. **12**. 682.) v. Soden.

P. J. Eichhoff, *Über Captol, ein neues Antiseborrhoicum und medizinisch-kosmetisches Haarmittel.* Das Präparat, ein braunes, hygroskopisches Pulver, ist ein Kondensationsprod. von Tannin und Chloral (Bayer & Co., Elberfeld), wl. in k. W., l. in w. W. und A. Es wird durch SS. nicht verändert, jedoch durch Alkalien zers. Seine Lsg. giebt mit Eisensalzen starke Färbungen, welche durch SS. wieder verschwinden. Gegen Schuppen- und Schinnenbildung, sowie allmählichen Ausfall der Haare soll das Captol sich sehr bewährt haben. Es wird angewendet in 1—2%ig. alkoh. Lsg. zu Einreibungen der Kopfhaut, welche morgens u. auch abends stattfinden können. (Dtsch. med. Wchschr. **1897**. 68; Apoth.-Ztg. **12**. 682.) v. Soden.

Analytische Chemie.

Félix Marboutin und **Michel Franck**, *Über die Bestimmung der im Wasser enthaltenen organischen Substanz mittels Kaliumpermanganat.* Im Wasser aus der Pariser Gegend wurde von den Vff. mittels des in Frankreich gebräuchlichen Albert-Levy'schen Verf. und des in England angewandten Verf. von Forchhammer die im W. enthaltenen Mengen organischer Substanz bestimmt. Die erhaltenen Resultate werden in einer Tabelle zusammengestellt. Aus denselben ergiebt sich, daß bei Flußwasser das französische Verf. doppelt so viel ergiebt, als das englische Verf. Für gewisse Arten von Quell- u. Drainagewasser sind die Zahlen dreimal so groß. Diese Thatsache ist für die Klassifikation der Wässer nach dem Gehalt an organischen Substanzen von Wichtigkeit. Nach den in Frankreich und in England herrschenden

verschiedenen Grundsätzen würden zwar die Flufswässer in beiden Ländern in die gleiche Kategorie kommen, aber nicht die Quell- und Drainagewässer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 888—90. 5/10. Montsouris. Städt. Observatorium.) HESSE.

Félix Marboutin u. **A. Pécoul**, *Über die Titration von Schwefelsäurelösungen.* Nach Angabe von SHIVER (J. Chem. Soc. London **17**. 351; C. **95**. I. 1080) giebt das von WEINIG (Z. angew. Ch. **1892**. 204; C. **92**. I. 796) angegebene Verf. zu hohe Zahlen. Bei Anwendung des Verf. von SHIVER auf $^1/_{20}$N.-Lsgg. erhielten Vff. beim Trocknen bei 120° zu niedrige u. wechselnde Resultate. Immerhin erhält man eine Annäherung von ca. $1^0/_0$. Der Gewichtsverlust rührt von der Zers. des Ammoniumsulfats her. Zur Ermittelung der Bedingungen, unter welchen sich diese Fehlerquellen vermeiden lassen, wurde folgender Vers. gemacht: Eine Schale mit 100 ccm Schwefelsäurelsg., welche mit überschüssigem NH_3 versetzt war, wurde nach u. nach von 65 auf 120° erhitzt. Bei 65° wurde nach 48 Stdn. ein Verdampfungsrückstand von 343,5 mg erhalten.

Rückstand	auf	70°	erhitzt	20	Stunden	lang:	343,5	mg
„	„	75°	„	„	„	„ :	343,7	„
„	„	80°	„	„	„	„ :	343,6	„
„	„	85°	„	„	„	„ :	344,2	„
„	„	90°	„	„	„	„ :	345,4	„
„	„	95°	„	„	„	„ :	346,2	„
„	„	100°	„	„	„	„ :	345,2	„
„	„	110°	„	„	„	„ :	344,8	„
„	„	120°	„	„	„	„ :	343,3	„

Zu dem Vers. wurde so viel H_2SO_4 angewandt, dafs das Gewicht des Ammoniumsulfats theoretisch 343,6 mg betragen mufste. Zwischen 65 u. 80° verliert also das Ammoniumsulfat nicht an Gewicht, und entspricht das Gewicht dem theoretisch zu erwartenden. Zwischen 85 und 100° vermehrt sich das Gewicht. Diese bei allen Verss. konstatierte Gewichtsvermehrung wird stets von einer sauren Rk. des Verdampfungsrückstandes der wss. Lsg. begleitet. Die Erscheinung scheint daher von der B. freier H_2SO_4 herzurühren, welche dann W. absorbiert. Diese Erscheinung soll noch eingehender studiert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 880—81. 5/10.) HESSE.

H. Nattermann u. **A. Hilger**, *Über den Nachweis des Phosphors bei forensisch-chemischen Arbeiten.* In einer gründlichen kritischen Experimentalstudie behandeln Vff. die Methoden, welche zum Nachweis des P, bezw. von P_2O_5 dienen, nämlich: 1. die SCHERER'sche Vorprobe; 2. die Probe von MITSCHERLICH, die ausschliefslich zum Nachweise des elementaren P dient, und 3. die Probe von DUSSARD-BLONDLOT, die vornehmlich die Auffindung von P_2O_3 bezweckt. — SCHERER's Ag-Papierrk. ist mehr eine Prüfung auf Abwesenheit als auf Ggw. von freiem P und ist in ihrem Werte als Orientierungsprobe unstreitig aufrecht zu erhalten, vorausgesetzt, dafs sich in dem geschwärzten Papierstreifen P_2O_5 nachweisen läfst. — MITSCHERLICH's Verf. bereicherten Vff. durch eine Modifikation, welche ermöglicht, sowohl das höchst charakteristische Leuchten des P hervorzurufen, wie auch eine möglichst grofse Menge des vorhandenen P als solchen in das Destillat zu bringen und dabei im CO_2-Strom zu destillieren. Um das Leuchten in dem wagerechten Teil des Kühlrohres, u. zwar einige Zentimeter entfernt von der Stelle auftreten zu lassen, wo es die senkrechte Richtung einnimmt und in den Entwicklungskolben führt, wurde ein 30 cm langes Glasrohr aufgesetzt, das mit Schlauch u. Klemmschraube versehen war. Es empfiehlt sich, bei offener Klemmschraube mittels Saugpumpe so lange einen Luftstrom durch den App. zu saugen, bis das Leuchten beginnt, darauf den Luftstrom abzustellen,

die Klemmschraube zu schliefsen u. nun erst, unter fortwährendem Durchleiten von CO_2, das W. im Entwicklungskolben zum Sd. zu erhitzen. Dieses Verf. lieferte 92,4 bis 95,02% des vorhandenen P, steht also nur wenig hinter der SCHERER'schen Modifikation des MITSCHERLICH'schen Verfahrens zurück und zeigt dafür aber das höchst charakteristische Leuchten.

Modifikation des DUSSARD-BLONDLOT'schen Verfahrens. Ein 100 ccm-Glas mit weitem Hals wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch zwei dieser Öffnungen gehen rechtwinklig gebogene Röhren, die beide direkt unter dem Stopfen enden. Durch die eine Röhre wird aus einem KIPP'schen App. H eingeleitet, der durch die andere das Glas wieder verläfst. An dieses schliefst sich ein U-förmig gebogenes Rohr an, das mit konz. KOH-Lsg. getränkte Bimssteinstücke enthält, u. an dieses das Glasrohr, das die Pt-Spitze trägt. Durch die dritte Bohrung des Stopfens führt ein Trichterrohr bis zum Boden des Glases. Das Filter, auf dem sich der Ag-Nd. befindet, wird zerschnitten in das Glas gebracht, das aufserdem noch einige Stücke reines Zn und W. zum Absperren der äufseren Luft enthält. Nun läfst man H durch den App. strömen, zündet das Gas an und überzeugt sich, ob die Flamme ganz farblos ist. Alsdann giefst man einige Kubikzentimeter 1 : 5 verd. H_2SO_4 in das Glas. Bei Ggw. von P tritt manchmal erst nach geraumer Zeit die Grünfärbung der Flamme auf. Um eine genügend starke H-Flamme zu erhalten, benutzt man thunlich zwei durch Gabelrohr kopulierte KIPP'sche App. Zusatz von $PtCl_4$ stört die Rk. nicht. Sehr empfehlenswert ist die DALMON'sche Anordnung, wie bei der chemischen Harmonika ein Glasrohr über die Flamme zu halten und diese an die innere Wand der Röhre zu drücken. Durch einen blinden Vers. ohne Ag-Nd. überzeuge man sich spektroskopisch von der absoluten Abwesenheit von P in dem benutzten Zn. — Eine leicht zu übersehende Fehlerquelle des DUSSARD-BLONDLOT'schen Verf. liegt darin, dafs sich Ag_3P leicht in Ag u. H_3PO_3 bei Ggw. von W. umsetzt, welch' letztere durch die frei gewordene HNO_3 aus der $AgNO_3$-Lsg. zu H_3PO_4 oxydiert wird. Man lege deshalb nicht mehr $AgNO_3$-Lsg. vor bei der Vorbereitung der Probe, als unbedingt nötig ist. Zweimal je 50—60 ccm 3%ig. $AgNO_3$-Lsg. in hoher Schicht genügen vollständig. — Vff. resumieren ihre zahlreichen Beobachtungen in folgenden Schlufssätzen: 1. Die Menge des beim MITSCHERLICH'schen Verfs. in die Vorlage übergehenden P steigt mit der Menge des vorhandenen P. — 2. Die geringste Menge P, die mittels des MITSCHERLICH'schen Verfs. sicher nachweisbar ist, beträgt 0,00006 g. — 3. Die Oxydation des P in einem Gemenge organischer Stoffe verschiedener Beschaffenheit (Speisenreste, in Zers. begriffene Stoffe etc.) wird durch Luft-O bewirkt. Wird dieser, sei es durch Eintrocknen der Stoffe oder eine andere Erscheinung, mehr oder weniger in seiner Einw. beeinträchtigt, so findet nur eine sehr geringe Oxydation statt. Die Fäulnisprozesse vor allem verhindern die Oxydation. 0,003 g P war bei in Fäulnis begriffenen organ. Stoffen nach sechs Monaten noch nachzuweisen. — 4. Bei der Dest. von P mit Wasserdampf bilden sich H_3PO_4, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$ und roter P, u. zwar sämtlich in Mengen, die der Menge des P umgekehrt proportional sind. — 5. Durch obiges Verf. ist es möglich, über 90% des P ins Destillat zu bringen, ohne auf das Leuchten verzichten zu müssen. — 6. Die DUSSARD-BLONDLOT'sche Methode liefert nur $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_5$ des in Form von H_3PO_3 vorhandenen P. — 7. Die geringste durch die Flammenreaktion beim DUSSARD-BLONDLOT'schen Verf. nachweisbare P-Menge ist 0,00000006 g. — 8 Durch die oben beschriebene Änderung wurde das DUSSARD-BLONDLOT'sche Verf. wesentlich vereinfacht und die Aussicht auf ein positives Ergebnis bei Anwendung dieser Methode erhöht. — 9. Das Absorptionsvermögen des CuCl für PH_3 hat für die Erkennung der H_3PO_3 bei forensisch-chemischen Arbeiten Bedeutung. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 241—58. Sept. München. Univ.-Lab. f. angew. Chem.) HEFELMANN.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen".* Vor kurzem (Chem.-Ztg. **21.** 168; C. **97.** I. 666) hatte Vf. gezeigt, dafs man zur Best. des citratlöslichen P_2O_5 recht wohl die bequeme Citratmethode an Stelle der umständlichen Mo-Methode verwenden könne. Weitere Verss. ergaben, dafs es hierbei nicht allein notwendig ist, die nach der Wagner'schen Vorschrift hergestellte citronensaure Lsg. der Thomasmehle nach dem Zusatz der Citratlsg. und der Mg-Mixtur sofort auszuschütteln u. möglichst bald zu filtrieren, sondern dafs man auch diese Wagner'sche Phosphatlsg. selbst nicht längere Zeit stehen lassen darf. Es ist unbedingt nötig, P_2O_5 nach dem Citratverf. in der frisch bereiteten citronensauren Lsg. der Thomasmehle zu bestimmen, wenigstens darf man diese Lsg. vor der Fällung nicht von einem zum anderen Tage stehen lassen. Bei länger gestandenen Phosphatlsgg. liefert auch Reitmair's Modifikation der Citratmethode viel zu hohe Werte, bei frisch bereiteten dagegen exakte Resultate. — Vf. empfiehlt daher nochmals das von ihm vorgeschlagene Verf. (loc. cit.) und fügt folgende neue Vorsichtsmafsregel an: . . . 50 ccm des klaren Filtrates werden nun (nach dem Ausschütteln der Probe mit verd. NH_4-Citratlsg., Auffüllen auf $^1/_2$ l und Filtrieren) möglichst bald, spätestens noch innerhalb desselben Tages mit 50 ccm Märcker'scher Citratlsg. versetzt, hierauf sofort $^1/_2$ Stde. lang im Schüttelapp. geschüttelt u. möglichst bald durch den Goochtiegel filtriert, getrocknet, 3—4 Min. im Rössler'schen Ofen geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. (Chem.-Ztg. **21.** 783—84. 29/9. Möckern. Kgl. landw. Vers.-Stat.) Hefelmann.

Harry Brearley, *Trennung mit Alkaliacetaten.* IV. *Chrom von Eisen.* (Forts. von S. 911.) Es wurde versucht, Chromoxyd von Eisenoxyd durch Fällung mit möglichst wenig Acetat ohne Ggw. von Essigsäure zu trennen. Aus der Lsg. von Chromichlorid u. Ferrichlorid fiel aber das Chromhydroxyd mit dem Eisenhydroxyd aus. Wendet man wenig Acetat und sehr viel freie Essigs. an, so bleibt ein grofser Teil des Chroms im Filtrat. Indessen wäre eine solche Trennungsmethode schon deshalb nicht anwendbar, weil das Filtrat tief dunkelrot gefärbt und fast undurchsichtig ist, so dafs man nicht erkennen kann, ob das fein verteilte Eisenhydroxyd vollständig auf dem Filter zurückgeblieben ist. Oxydiert man vor der Fällung das Chrom durch Brom oder Chlor zu Chroms., so fällt ein grofser Teil des Chroms mit dem Eisen wahrscheinlich als Ferrichromat. Auch bei Anwendung eines sehr grofsen Überschusses von Ammoniumacetat bleiben 20% des Chroms beim Nd. Auch bei der Fällung durch Alkalicarbonat statt durch Acetat, fällt ein Teil der Chroms. mit dem Eisenhydroxyd. Vielleicht ermöglicht die Anwendung von Alkalichromat an Stelle von Acetat die Trennung des Ferrihydroxyds von manchen anderen Basen. (Chem. News **74.** 175—77. 8/10.) Bodländer.

O. Ducru, *Über die elektrolytische Trennung des Nickels und Kobalts vom Eisen. Anwendung zur Bestimmung von Nickel im Stahl.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17.** 881—86. 5/10. — C. **97.** II. 911.) Hesse.

A. Hollard, *Analyse von Bronzen und Messing auf elektrolytischem Wege.* I. Bronzen. Zur *Bestimmung des Kupfers* werden 5 g der Legierung mit einem Gemisch von 25 ccm HNO_3 (36 Bé.) u. 15 ccm konz. H_2SO_4 behandelt, auf 350 ccm mit W. verd. und bis nahe zum Kp. erhitzt, bis der unl., das Sn enthaltende Anteil sich am Boden des Gefäfses gesammelt hat. Die nun vollkommen klare Lsg. kann nach den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123.** 1003; C. **97.** I. 264) gemachten Angaben elektrolysiert werden. — *Bestimmung des Zinns.* Die kupferfreie Fl. wird auf dem Sandbade eingedampft, bis sie nur noch wenige Tropfen H_2SO_4 enthält, dann in HCl + H_2O gel., durch Einleiten von H_2S das Sn gefällt und das mit NaCl-Lsg. gewaschene Schwefelzinn in gelbem Ammoniumsulfhydrat gel. u. die Lsg.

zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 9 g $KClO_3$ (in W. gel.) und überschüssiger HCl behandelt, eingedampft, Verdampfungsrückstand in 30 ccm HCl und W. gelöst. Die filtrierte Lsg. wird mit 30 g Ammoniumoxalat versetzt, auf 350 ccm verd., auf 90° erhitzt und elektrolysiert (0,7 Amp.). Nach 12 Stunden ist der Nd. vollständig ausgefällt. Die Methode ist sehr genau, u. der Nd. haftet fest an.

Bestimmung des Zinks. Der Verdampfungsrückstand der kupfer- u. zinnfreien Lsg. wird in H_2O gel., mit NH_3 neutralisiert, mit 15 ccm 10%ig. Ammoniumcitratlsg., 13,8 g Ammoniumacetat und 3 ccm Eg. versetzt. Die auf 350 ccm verd. Lsg. wird 12 Stdn. lang mit einem Strom von 0,6 Amp. behandelt. Die Bestimmung ist sehr genau. Das niedergeschlagene Zn kann vom Konus durch Eintauchen in HNO_3 wieder abgelöst werden. Enthält die Bronze *Eisen*, so schlägt sich dieses mit dem Zn nieder. Man bestimmt dasselbe mittels $KMnO_4$. — Die *Bestimmung des Bleies*, welches in manchen Bronzen gefunden wird, erfolgt mit einer neuen Probe der Legierung auf dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1063) angegebenen Wege. Das durch Einw. der HNO_3 auf die Legierung entstehende Zinndioxyd braucht nicht vorher abfiltriert zu werden. Da es sich am Boden sammelt, hindert es die elektrolytische Bestimmung des Pb nicht.

II. Messing. Die Bestimmung des Cu erfolgt nach den früheren Angaben (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1003; C. **97**. I. 264), die Bestimmung des Zn und der Verunreinigungen nach den obigen Angaben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 886—88. 5/10.) HESSE.

Adam Jaworowsky, *Zur Frage der Verwendung von Phenol als Reagens auf Kupfer.* Vf. hat das von ihm aufgefundene Reagens (Pharm. Z. f. Rußland **35**. 83; C. **96**. I. 770) bezüglich seiner Empfindlichkeit mit gelbem Blutlaugensalz verglichen u. gefunden, daß es letzteres Reagens in dieser Hinsicht erheblich übertrifft. (Pharm. Z. f. Rußland **36**. 529—30. 7/9.) V. SODEN.

R. Woy, *Zum Entwurfe der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln etc.* Der von der freien Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker unter Leitung des Gesundheitsamtes herausgegebene Entwurf (1. Teil) wird im allgemeinen günstig beurteilt; u. a. wird rühmend hervorgehoben, daß sich derselbe fernhält von einer als lästige Beschränkung empfundenen Festlegung technischer Details selbstverständlicher Art. Da der Entwurf die Basis für weitere derartige Bestrebungen bilden wird, so wünscht Vf. ein Einleitungskapitel allgemeiner Natur. In diesem Kapitel müßte festgelegt werden: 1. Welche Atomgewichte benutzt werden sollen. — 2. In welcher Art die Darst. der Normallösungen, speziell der Normals. zu erfolgen hat. — 3. Nach welchen Grundsätzen auch für die Praxis die Meßgefäße einheitlich zu kalibrieren sind. — Zu 1. Es wären die zur Zeit am besten bestimmten Atomgewichte zu wählen, wie sie von OSTWALD auf der Basis O = 16 zusammengestellt und auch in F. W. KÜSTER's „Logarithmischen Rechentafeln" benutzt worden sind. — Zu 2. Als Urtypus der Normallsg. empfiehlt sich ihrer fast unbegrenzten Haltbarkeit wegen die $^1/_2$ N.-H_2SO_4, deren Einstellung jedoch nicht gewichtsanalytisch erfolgen sollte, sondern nach REINITZER (Z. angew. Ch. **1894**. 573; C. **94**. II. 713. 813) mit NH_4Cl.

Als Indikator zum Zurücktitrieren diene Lackmus oder Kongorot. Diese Titerstellung kann mit beliebig grofsen Mengen $^1/_2$ N.-S. vorgenommen werden. — Zu 3. Hier ist das wahre Liter durch die Normalaichungskommission bereits festgelegt, während in praxi noch der Dualismus zwischen MOHR'schem u. wahrem Liter herrscht.

Bei dem Kapitel: „Allgemeine Untersuchungsmethoden", wünscht Vf. u. a. die Aufnahme des DEVARDA'schen Verfs. zur Bestimmung des Nitrat-N, die Definition der Säurezahl und eine vollständige Umarbeitung des Abschnittes über Bestimmung der Zuckerarten. Hier wäre vor allem KJELDAHL's Verf. obligatorisch

zu machen, auch empfiehlt sich, das Cu_2O in CuO überzuführen durch Glühen im Goochtiegel, wie zuerst HEFELMANN vorgeschlagen hat. Das Filtrieren u. Auswaschen des nach KJELDAHL erhaltenen Nd. erfordert, bei nicht wesentlich über 0,3 g CuO, ca. 2 Min., u. durch 10—15 Min. langes Glühen ist die Umwandlung in Oxyd sicher beendet, zumal wenn man die Siebplatte etwas lockert. — Ausgelassen ist Oxals. als Inversionss.; zum Entbleien für die Polarisation ist nach BORNTRÄGER Na_2HPO_4 dem Na_2SO_4 vorzuziehen. Formeln für die Polarisationsapparate von SCHMIDT und HÄNSCH, welche die mit ihnen erhaltenen Grade direkt zu benutzen gestatten, sind sehr erwünscht, endlich auch die Festlegung der von W. FRESENIUS befürworteten Polarisationstemperatur von 20°. — Zur Bestimmung namentlich geringer Mengen von P_2O_5 empfiehlt Vf. sein kürzlich publiziertes Verf. (Chem.-Ztg. **21**. Nr. 44 u. 48; C. **97**. II. 66), zur Bestimmung von D. BOOT's Pyknometer mit Doppelmantel (Chem.-Ztg. **20**. 616; C. **96**. II. 770). (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 433—38. 24/9. [30/7.] Breslau. Öff. Lab. von Dr. SEYDA u. Dr. WOY.) HEFELMANN.

F. Bracci, *Über die Bestimmung der Acidität von Ölen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. findet, daſs Lackmus bei der Aciditätsbestimmung von Ölen stets viel eher die alkal. Rk. angiebt, als das allgemein verwendete Phenolphtaleïn. Obwohl auch Lackmus bei diesen Bestimmungen viel zu wünschen übrig lasse, sei es immerhin dem Phenolphtaleïn weit vorzuziehen. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 569—75. 13/10.) FROMM.

F. Filsinger, *Zur Marzipanprüfung.* Vom Marzipan des Handels verlangt man Freiheit von fremden Beimischungen und eine Zus. aus $^2/_3$ Mandeln und $^1/_3$ Zucker. Analysen von selbstbereitetem Marzipan (a.) und von drei Handelsproben (I.—III.) zeigten folgende Zus.:

	a. Prozente	I. Prozente	II. Prozente	III. Prozente
Wasser bei 100°	9,9	16,8	14,9	14,4
Zucker (polarimetrisch)	35,6	34,4	44,0	43,2
Fett (Ätherextrakt)	30,5	31,1	29,1	29,9
Fettfreie Mandelsubstanz	24,0	17,7	12,0	12,5
Jodzahl der Fettss. (HÜBL) a.	—	96,44	92,07	99,80
Jodzahl der Fettss. (HÜBL) b.	—	96,76	91,70	99,65

Da die Jodzahl des Mandelöles zwischen 96,2 und 101,9 liegt, so erscheint die Probe II. eines Zusatzes von fremden Ölen verdächtig, auch III., da diese wie II. bei verringertem Mandelgehalt normalen Fettgehalt und übermäſsigen Zuckergehalt aufweist. Als Ölzusätze kamen in Frage: Sesamöl, Aprikosenkernöl, Arachisöl. Neuerdings sollen die Mandeln in der Marzipanmasse zum Teil durch Piniensamen ersetzt werden. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 443—45. 24/9. [28/8.] Dresden. Öffentl. Lab. d. Vf.'s.) HEFELMANN.

L. F. Kebler und **Ch. H. Lawall**, *Nachweis und quantitative Ermittelung der Stärke im Opium.* Im Mohnsafte läſst sich oft Stärke nachweisen, zu deren Bestimmung auf chemischem Wege Vff. folgendes Verf. empfehlen: 10 g Opium werden mit k. W. ausgezogen, unter Zusatz von alkoholischem Kali kurze Zeit auf einem h. Wasserbade gekocht, heiſs filtriert und nach Vertreiben des A. mit W. u. einigen Tropfen HCl aufgenommen und am Rückfluſskühler 3 Stunden lang erhitzt. Man neutralisiert darauf mit Soda, filtriert und füllt bis zu einem bestimmten Volum an. Man bestimmt dann in dieser Lsg. volumetrisch oder gewichtsanalytisch mittels FEHLING'scher Lsg. den Zuckergehalt. Allerdings werden bei diesem Verf. die Pentosen und anderen Kohlehydrate mit als Stärke bestimmt. (Amer. J. Pharm. **1897**. 234; Ann. de Chim. analyt. **1897**. Aug.; J. Pharm. Chim. [6] **6**. 305. 1/10.) ROTH.

E. Wrampelmeyer, *Die Bestimmung aller flüchtigen Fettsäuren in der Butter.* Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, welche zwei Unannehmlichkeiten der REICHERT'schen, von WOLLNY veränderten Methode beseitigen soll, nämlich die Bestimmung nur eines Teiles der flüchtigen Fettss. und die Unmöglichkeit, den beim Verseifen benutzten A. vollständig zu entfernen. Das Verf. ist folgendes: Ungefähr 5 g des filtrierten Fettes werden in einem 700—800 ccm fassenden Kolben mit 20 ccm Glycerinnatronlauge (100 g NaOH in 100 ccm H_2O gel.; hiervon werden je 20 ccm mit 180 ccm konz. Glycerin gemischt) über der direkten Flamme unter andauerndem Umschwenken erwärmt, bis das Schäumen beendigt, und eine klare Seife gebildet ist. Hierauf werden 250 ccm ausgekochtes dest. Wasser, zunächst vorsichtig wegen des Schäumens, zugesetzt, und darauf ein Tropfen eines wss. Indikators (Lackmus) und 50 ccm Schwefels. (20 ccm konz. H_2SO_4 vom D. 1,84 auf 1 l) hinzugefügt. Sodann wird sofort mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein Dampfzuleitungsrohr, das sich tief in den Kolben hinein, jedenfalls bis unter das Flüssigkeitsniveau senkt. Durch die andere Öffnung geht eine mit einem Sicherheitskugelrohr versehene Ableitung zu einem 0,5 m langen Kühler. Ein Überspritzen mufs selbstverständlich durchaus ausgeschlossen sein. Der zuzuleitende Wasserdampf wird aus ausgekochtem, destilliertem W. entwickelt. Der vom Vf. vorgeschlagene App. gestattet, in ca. $1^1/_2$ Stdn. $1^1/_2$ l überzudestillieren, die in zwei Portionen von 1 und $^1/_2$ l aufgefangen werden. Das Destillat, welches nur wenig feste Fettss. enthält, wird filtriert, und 500 ccm des Liters und 250 ccm des $^1/_2$ l titriert. Mit Glycerin-Kalilauge erhielt Vf. keine befriedigenden Resultate. Bei jedem App. mufs das Resultat eines blinden Vers. abgezogen werden. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 215—18. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. Landwirtschaftkammer für d. Prov. Schlesien.) HAEFCKE.

R. Woy, *Tabelle zur Bestimmung der Zuckerarten durch Reduktion Fehling'scher Lösung nach Kjeldahl für Kupferoxyd, als Wägungsform berechnet.* Der Tabelle liegen zu Grunde die Atomgewichte Cu = 63,44 u. O = 16; log $\frac{Cu}{CuO}$ = 90 232. Darst. der Lsgg. nach KJELDAHL. 1. Cu-Lösung. 69,278 g kryst. Kupfersulfat zum Liter gelöst. — 2. NaOH-Lösung. 130 g reines NaOH, dessen Gehalt an NaOH durch Titrieren festzustellen ist, werden zum Liter gelöst. — 3. Seignettesalz. Wird gepulvert aufgehoben und ist für jede Bestimmung abzuwägen.

Von diesen Reagenzien sind zu nehmen:

Für Kubikzentimeter FEHLING'sche Lsg.	Gramme Seignettesalz	Kubikzentimeter Natronlauge	Kubikzentimeter Cu-Lsg.
15	2,6	7,5	7,5
30	5,2	15,0	15,0
50	8,65	25,0	25,0

Fällungsvorschrift für alle Zuckerarten nach KJELDAHL. Das Seignettesalz wird in einem Erlenmeyerkölbchen von ca. 150 ccm Inhalt in der NaOH-Lsg. gel., die Cu-Lsg. u. die zu fällende, entsprechend verd. Zuckerlsg. hinzugegeben, zu 100 ccm aufgefüllt, das Kölbchen in ein sd. Wasserbad eingestellt und genau 20 Min. erhitzt, das abgeschiedene Cu_2O sofort filtriert. Während des Erhitzens wird zur Abhaltung des Luft-O ein Strom H oder Leuchtgas durch die Fl. geleitet. — Die Tabelle giebt für 15, 30 und 50 ccm FEHLING'sche Lsg. nach Milligrammen CuO fortschreitend an die entsprechenden Werte für:

Cu, Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Galaktose, Laktose ($C_{12}H_{22}O_{11}$ + H_2O) u. Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in Milligrammen, erübrigt also den Gebrauch vieler Sondertabellen

für die einzelnen Zuckerarten. (Die Tabelle ist als Sonderabdruck im Verlag von Carl Steinert, Weimar, erschienen. D. Ref.) (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 445—63. 24/9. [6/8.] Breslau. Öffentl. Lab. von Dr. Seyda u. Dr. Woy.) Hefelmann.

Arthur Bornträger, *Über den Nachweis und über die Bestimmung von Saccharose im Wein.* Der Nachweis von Saccharose im Wein gründet sich darauf, dafs dieselbe bei der Behandlung mit SS. (HCl) reduzierende Eigenschaften erhält, während ihre Rechtsdrehung in die entgegengesetzte Drehung übergeht. Neuere Vorschriften verwenden bei diesem Verf. weniger HCl als früher — z. B. in einer Methode des Vf.'s — angegeben wurde, aus Furcht vor einer zerstörenden Eigenschaft der HCl gegenüber dem linksdrehenden reduzierenden Zucker. Durch Experimente an invertiertem Zucker zeigt Vf. deshalb, dafs man $^1/_{10}$ Vol. HCl, D. 1,1, zu diesem Nachweis ohne Schaden verwenden kann. Soll die Saccharose nachher auf optischem Wege nachgewiesen werden, so wird Invertierung durch 20 Min. langes Erwärmen auf 65—70° empfohlen. Soll die Saccharose dagegen quantitativ-chemisch (Fehling-Soxhlet) bestimmt werden, so kann die Invertierung auch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 558—68. 13/10.) Fromm.

F. W. Tunnicliffe und **Otto Rosenheim**, *Eine neue Methode der quantitativen Harnsäurebestimmung auf volumetrischem Wege.* Piperidin und Harns. verbinden sich im molekularen Verhältnis zu dem in W. l. Salz: $C_5H_4N_4O_3 \cdot C_5NH_{11}$. Bei Anwendung einer Piperidinlsg. von bekanntem Gehalt ist eine direkte Titration der in W. aufgeschlämmten Harns. möglich, da der Sättigungspunkt sowohl durch den Eintritt klarer Lsg., wie auch durch den Farbenumschlag des Indikators angezeigt wird. 1. Piperidinlösung. Man wählt $^1/_{20}$N.-Lsg.; 1 ccm entspricht 0,004 25 g Piperidin u. 0,0084 g Harns. Titerstellung durch $^1/_{20}$N.-HCl u. Phenolphtaleïn als Indikator. — 2. Titration mit reiner Harnsäure. Man erhitzt die Harnsäurelsg. zum Sd. u. titriert mit Lsg. 1 u. Phenolphtaleïn als Indikator. — 3. Bestimmung der Harnsäure im Harn. Man scheidet zunächst die Harns. nach Ludwig-Salkowski oder besser nach Hopkins ab (Abscheidung der Harns. als NH_4-Salz und Zers. des letzteren mit HCl), filtriert dieselbe auf kleinem Filter ab, wäscht mit 15—20 ccm W. bis zum Verschwinden der HCl-Rk. aus, spritzt die Harns. mit ca. 20—30 ccm h. W. in ein Kölbchen, erhitzt zum Sd. und titriert mit Piperidinlsg. wie oben. — Gegenüber der gravimetrischen Bestimmung ergab die Titration nach vorstehendem Verf. eine Minusdifferenz von 0,2 mg Harns. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 434—37. 2/10. [20/9.] London. St. Bartholomew's Hospital.) Hefelmann.

Eduard Hankus, *Über die Bestimmung des Methans in der Grubenluft.* Vf. studierte den Einflufs des Luftdruckes auf das Auftreten des CH_4 in der Grubenluft. Hierbei ergab sich die bekannte Thatsache, dafs der CH_4-Gehalt mit fallendem Barometerstand in der Grube zunimmt. Immerhin ist die Änderung sehr gering u. wird nur bei plötzlichem Barometersturz erheblich. Ausnahmen treten zuweilen auf und sind wahrscheinlich auf die Schwankungen der durchfliefsenden Wettermengen zurückzuführen. — Betreffs der richtigen Probeentnahme ergab sich, dafs noch nach 18 Tagen der CH_4-Gehalt der in Gefäfse eingesperrten Grubenluft konstant war; höchstens der CO_2-Gehalt war etwas vermindert, weil stets etwas W. im Gefäfs zurückbleibt, das CO_2 absorbiert. Manchmal verschwindet das ganze CH_4-Quantum vollständig. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in den organischen Stoffen, welche in das Gefäfs teils aus dem W., teils aus der Grube selbst beim Ausleeren des Gefäfses hineinkommen und an den Wänden einen braunen oder grünlichbraunen Überzug bilden. Die Probeentnahmegefäfse wähle man daher aus Glas (Bezugsquelle: Rohrbeck's Nachf., Wien) und nicht aus Blech, damit man sich von der Reinheit stets überzeugen kann. (Österr. Z. Berg-Hütt. **45**. 548—49. Oktober. Orlau-Lazy.) Hefelmann.

Henry Bailey, *Die Bestimmung des unverseifbaren Öles in Schmiermitteln mit einer Kalkbase.* Man zersetzt die Kalkseife durch Kochen mit verdünnter überschüssiger Salzsäure, filtriert durch ein mit W. eingelegtes dichtes Filter, wäscht die auf dem Filter bleibende ölige Schicht mit h. W. und spritzt sie nach Durchstoſsen des Filters in das Kochgefäſs zurück. Man verseift sie durch Kochen mit alkoh. Kalilauge, verdampft den A. und extrahiert im Scheidetrichter mit Ä. oder PAe. die unverseifbaren Stoffe. Dann trennt man die äther. Schicht von der wss. Fl., wäscht sie mit h. W., verdampft den Ä., trocknet den Rückstand und wägt ihn. (Chem. News **76**. 174. 8/10.) Bodländer.

Technische Chemie.

Berthelot, *Über die mit Metall belegten Glasspiegel im Altertum.* Bei Ausgrabungen in der Gegend von Reims wurden alte Glasspiegel und einige Scherben solcher Spiegel aufgefunden, welche aus dem 3. u. 4. Jahrhundert unseres Zeitalters stammen. Vf. hat dieselben untersucht, insbesondere den Metallbelag derselben. Derselbe wurde mit dem Messer von dem Glase entfernt und bestand aus einer weiſsen Substanz und einem Metall. Aus der Form des Spiegels schlieſst Vf., daſs derselbe von einer hohlgeblasenen Kugel abgeschnitten ist. Der Metallbelag bestand im wesentlichen aus Blei, welches zum groſsen Teil oxydiert war. Er enthielt weder Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Hg, noch irgend eine organische Substanz, wodurch es ausgeschlossen ist, daſs irgend eine Art Leimung des Belags stattgefunden hat. Durch die Anbringung des Pb ist das Glas angegriffen worden. Wird der Belag vollständig mittels HNO_3 abgelöst, so erscheint das Glas matt. Die reichlich vorhandene, weiſsliche Substanz besteht aus einem Gemenge von Bleicarbonat, Bleiglätte und kohlensaurem Kalk. Die ersteren Verbb. kommen von der Oxydation des Pb, der kohlensaure Kalk von dem kalkhaltigen W. der Gegend her. Aus dieser Unters. ergiebt sich, daſs der Spiegel durch Anbringen von geschmolzenem Pb auf die hohle Seite des Glases, welches wahrscheinlich vorher erhitzt worden war, dargestellt worden ist. Das gleiche Verf. wurde auch im 13. Jahrhundert angewandt.

Vf. berichtet noch über die Unters. ähnlicher Spiegel u. dann über die Unters. verschiedener Scherben von Glasflaschen, welche in denselben Gräbern aufgefunden wurden. Diese Glasstücke zeigten Gold- u. Silberglanz, obwohl sie keine Spur Au oder Ag enthielten. Dieser Glanz wird dadurch hervorgerufen, daſs die Glasscherben in dünne Blättchen gespalten waren. Es geht das besonders aus der Unters. eines opaken, porzellanartigen Stückes eines Randes einer Vase hervor, welches eine Reihe feiner, paralleler, vergoldeter Linien aufwies. Das Glasstück enthielt auch keine Spur Au. Die Unters. ergab, daſs es verändertes, mit einer dünnen Calciumcarbonatschicht bedecktes Glas war. Die dünne Schicht bewirkte den Goldglanz. Nach der Einw. einer S. erschien das darunter befindliche, durchsichtige Glas. — Schlieſslich berichtet Vf. noch über einige auf den Gegenstand bezügliche Textstellen aus alten Schriften. (C. r. d. l'Acad. des scienes **125**. 473—79. [4/10.*].) Hesse.

W. Stahl, *Über chlorierende Röstung kupferhaltiger Geschicke.* (Forts. v. S. 557.) In diesem letzten Teil der Arbeit werden die chemischen Rkk. dieses Chlorierungsprozesses erläutert. Zunächst werden die Schwefelverbb. des Eisens umgesetzt. Ein Teil der SO_2 wird bei höherem partiären Gasdruck u. nicht zu hoher Rösttemperatur direkt in Schwefels. übergeführt. Im Kontakt mit O und SO_2 werden die alkal. Erden sulfatisiert. $MgSO_4$ erleidet teilweise in Berührung mit NaCl bei gesteigerter Temperatur, wenn die zugeführte Luft Wasserdampf enthält, die folgende Umsetzung:

$$2MgSO_4 + 4NaCl + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 2MgO + 4HCl, CO.$$

Die gebildete Salzs. dient dem Chlorierungsprozefs. Letzterer verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HCl + 2Na_2SO_4.$$
$$2CuO + 4HCl = 2CuCl_2 + 2H_2O.$$
$$Cu_2O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O.$$
$$4NaCl + 2SO_3 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl.$$
$$4NaCl + 2SO_2 + 2O_2 = 2Na_2SO_4 + 2Cl_2.$$
$$4NaCl + 2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2Cl_2.$$
$$2Cu_2S + 4Cl_2 + 3O_2 = 4CuCl_2 + 2SO_3.$$

Im allgemeinen ist in hoher Rösttemperatur die Cuprochloridbildung, in niederer die Cuprichloridbildung begünstigt. Bei zu hoher Rösttemperatur:

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2;$$

beim Sinken der Temperatur:

$$Cu_2Cl_2 + Cl_2 = 2CuCl_2.$$

Diese Rkk. unter Cl und Metallverbb. sind als nur in statu nascendi erfolgend aufzufassen, weil bei dem nachfolgenden Zusammentreffen von Cl, SO_2 und Wasserdampf naturgemäfs Salz- und Schwefels. entstehen müssen:

$$2Cu_2S + 5O_2 = 2CuSO_4 + 2CuO.$$
$$2CuSO_4 + 2CuO + NaCl + 2SO_2 + O_2 = 4CuCl_2 + 4Na_2SO_4.$$
$$2CuO + 4NaCl + 2SO_2 + O_2 = 2CuCl_2 + 2Na_2SO_4.$$
$$CuO + 2NaCl + SO_3 = CuCl_2 + Na_2SO_4.$$
$$Cu_2O + 2NaCl + SO_3 = Cu_2Cl_2 + Na_2SO_4.$$
$$Cu_2S + 4NaCl + SO_2 + 3O_2 = 2CuCl_2 + 2Na_2SO_4.$$

(Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 319—22. 24/9. Burgörner b. Hettstedt.) HAEFCKE.

Léon Franck, *Gebrauch und Abnutzung von Aluminiumgeräten im Haushalte.* Die vom Vf. mitgeteilten Verss. sind mit Löffeln, Gabeln und Theelöffeln aus Al, sowie auch mit Aluminiumblechen angestellt; die zur Unters. dienenden Gegenstände waren 38 Monate im Haushalte täglich in Benutzung und wurden zu verschiedenen Zeiten auf ihr Gewicht geprüft. Die zu den Verss. benutzten Bleche enthielten 99,01%, bezw. 99,02% Al, daneben 0,18%, bezw. 0,82% Fe u. 0,8, bezw. 0,15% Si. Die Bleche waren aus Feldflaschen, bezw. Kochgeschirren ausgeschnitten. Beim Behandeln der Bleche mit sd. W. (täglich 3 Stdn. lang) zeigte sich im Anfange eine gröfsere Gewichtsabnahme, als am Ende der Verss. Auf ein Kochgefäfs von 732 qcm Oberfläche berechnet, würde der Gewichtsverlust bei einer dreijähr. Benutzung pro Tag 0,09 mg (= 0,1046 g in der ganzen Versuchszeit) betragen. Die auf den Blechen sich bildende Haut schützt sie vor intensiverer Abnutzung. — Kochgeschirre, in denen täglich zweimal je $^1/_4$ Stde. lang Milch gekocht wird, würden bei der oben angeführten Oberfläche in drei Jahren einen Gewichtsverlust von 0,5138 g erleiden. Stark saure Speisen führen die B. einer Schutzschicht herbei. — Gabeln und Löffel nutzten sich bei ständigem Gebrauche zu Mahlzeiten sehr wenig ab. Das gleiche trat ein, als diese Gegenstände als Salatbesteck benutzt wurden; selbst beim Anrichten von Speisen war die Gewichtsabnahme eine minimale. Kaffeelöffel erfuhren nur eine Gewichtsabnahme zwischen 0,032 und 0,036 g, Theelöffel zwischen 0,0206 u. 0,0244 g nach dreijähriger Benutzung. (Chem.-Ztg. **21**. 816—18. 6/10.) PROSKAUER.

C. A. Hering, *Über eine Neuerung bei dem Cyanidprozefs.* **Max Netto** hat ein Verf. angegeben, um die in Cyankalium gelösten Edelmetalle technisch abzuscheiden und das Lösungsmittel zu regenerieren. Es wird durch Zusatz von Salzs. bis zur sauren Rk. das Chlorsilber gefällt:

$$AgK(CN)_2 + 2HCl = AgCl + KCl + 2HCN.$$

Aus der klaren, vom Chlorsilber abgehobenen Fl. wird das Gold elektrolytisch gefällt unter Anwendung von Kohleanoden und Bleikathoden. Wegen der sauren Rk. der Fl. erfordert die Abscheidung des Goldes weit weniger Strom als die direkte Elektrolyse der alkal. Cyanidlsg. Es findet die Rk. statt:

$$AuK(CN)_2 + HCl = Au + KCN + HCN + Cl.$$

Das Chlor bildet mit einem Teile der Cyanwasserstoffs. Chlorcyan (2Cl + HCN = HCl + CNCl), welches nach Regenerierung der Lauge durch Zusatz von Alkali vorteilhaft die Auflsg. des Goldes beeinflufst. Man läfst einen Teil des Goldes in der Lsg., die für erneute Auslaugung benutzt wird. Die Bleikathoden werden auf Gold abgetrieben. Man erhält direkt silberfreies Gold und aus dem Chlorsilber goldfreies Silber. Kupfer würde aus der Lauge zusammen mit dem Silber gefällt werden. (Berg-Hüttenm.-Ztg. **56**. 355—57. 15/10.) Bodländer.

R. Moreschini, *Über die chemische Zusammensetzung einiger griechischer Weine.* Nach den in Tabellen vereinigten Resultaten seiner Analysen klassifiziert Vf. die griechischen trockenen Tafelweine und Verschnittweine sowohl nach ihrem Preis, als nach ihren Eigenschaften, ebenso wie die Weine derselben Qualität aus anderen Ländern. In ihrer Zus. unterscheiden sich diese Weine auch nicht ausgeprägt von Weinen anderer Provenienz. (Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 178—83. Mai. Rom.) Fromm.

J. Moritz, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1895.* Hierbei bieten die sich auf den Gehalt an Mineralbestandteilen beziehenden Zahlen ein besonderes Interesse. Während in den vergangenen Jahren eine fortschreitende erhebliche Abnahme der Abweichungen von dem Mindestwerte, der auf Grund der Bekanntmachung vom 29/4. 92. infolge des Zusatzes von wss. Zuckerlsg. nicht überschritten werden darf, nachgewiesen werden konnte, zeigt sich 1895 wieder eine Zunahme in dieser Richtung für den Rheingau, die Mosel, Nahe, den Bezirk Unterfranken und Aschaffenburg. Im Jahre 1895 zeigten 40% der untersuchten Weine aus genannten Gebieten niedrigere Werte. Da der Sommer 1895 sich durch Trockenheit und Wärme auszeichnete, so stützt dieser Befund die bereits früher ausgesprochene Vermutung, dafs grofse Trockenheit im Sommer eine besonders merkbare Aschenarmut der Weine in den betreffenden Gebieten zur Folge hat (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 152; C. **96**. II. 908). Den geringsten Aschengehalt zeigt ein Wein aus Unterfranken mit 0,12 g in 100 ccm, diesem folgt ein Nahewein mit 0,126 g und ein Moselwein mit 0,130 g in 100 ccm.

Der Extraktgehalt der Weine des Jahrganges 1895 sinkt in keinem Falle unter die Grenze von 1,5 g in 100 ccm. Dagegen sinkt der Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren bis 20,7% der Moselweine, 14,3% der mittel- und ostdeutschen Weine und bei 33,3% der Weine aus dem Badischen Seebezirke unter die in der Bekanntmachung vom 29/4. 92. angegebene Grenze von 1,1 g in 100 ccm. Den geringsten Extraktrest zeigt ein badischer Seewein mit 0,94 g, dann ein Moselwein mit 0,992 g in 100 ccm. — Auch der Extraktrest nach Abzug der freien Säuren geht bei vielen Mosel-, mittel- und ostdeutschen Weinen, sowie Weinen des badischen Seebezirkes unter die festgesetzte Grenze von 1 g in 100 ccm. Den niedrigsten derartigen Extraktrest von 0,766 g in 100 ccm zeigt ein mittel- u. ostdeutscher Wein, ein badischer Seewein mit 0,890 und ein Moselwein mit 0,942 g in 100 ccm. — Am wenigsten freie Gesamtsäure wies ein Wein aus Unterfranken mit 0,30 g und ein rheinhessischer Wein mit 0,31 g in 100 ccm auf. — Den geringsten Gehalt an P_2O_5 zeigte ein Wein aus der bayerischen Pfalz mit 0,0098 g in 100 ccm. — Der Glyceringehalt sank bei einem Weine aus dem mittel- und ostdeutschen Weinbaugebiete auf 0,32 g in 100 ccm. — Das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol unterschreitet in mehreren Fällen die Zahl 7 : 100. Die ge-

ringsten Werte zeigten in dieser Beziehung von preufsischen Weinen mit 5,3 solche aus dem mittel- und ostdeutschen Weinbezirke, aus der bayrischen Pfalz mit 5,6, rheinhessische Weine mit 5,6. Bei Elsafs-Lothringer Weinen betrug das Mindestverhältnis von Glycerin zu A. 6,5.

In den letzten vier Jahren (92—95) ist unter 354 zur Unters. gelangten Weinen aus der bayerischen Pfalz, der hessischen Bergstrafse und dem hessischen Odenwald keiner beobachtet worden, der nach irgend einer Richtung hin die in der Bekanntmachung vom 29/4. 92. bezeichneten Mindestwerte unterschritten hatte. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 307—15.) PROSKAUER.

Amedeo Berlese, *Gärungsversuche mit Most mit Fermenten, die nicht direk von der Traube stammen.* Vf. isoliert aus der Erde, aus den Rinden der Rebe und von Bäumen, von den Rebpfählen und von Insekten Fermente, welche im stande sind, die alkoh. Gärung zu erregen, und zeigt, dafs diese Fermente eine erhebliche Aktivität bei der Vergärung von Most entwickeln. Hieraus wird geschlossen, dafs man auch aufserhalb des Mostes und Weines Fermente suchen und finden kann, welche ebenso wirksam und vielleicht noch wirksamer sind, als die Fermente des Mostes selbst. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 513—36. 13/10. [8/6.] Portici. Lab. d. Chim. agr. [Prof. ITALO GIGLIOLI.) FROMM.

Arthur Bornträger, *Über die sogenannte elektive Fermentation des invertierten Zuckers.* Bei verschiedenen Mostarten beobachtet Vf. während des Verlaufes der Gärung die jeweils vorhandene Zuckermenge u. die Rotation. Es ergiebt sich, dafs die Linksdrehung der Fll. zu Anfang der Gärung steigt, während das Reduktionsvermögen derselben Fll. abnimmt. Später kehrt das Drehungsvermögen auf den Anfangswert zurück, während die Zers. des Zuckers lebhaft fortgeschritten ist. Bis zuletzt bleibt die Linksdrehung relativ hoch in Anbetracht der noch vorhandenen Zuckermenge. Die Ggw. von Saccharose, welche diese Erscheinungen hervorgerufen haben könnte, ist durch die Provenienz der vom Vf. benutzten Fll. wohl ausgeschlossen. Demnach wird bei der Gärung von invertiertem Zucker anfangs mehr Dextrose als Lävulose zerstört. Zwar kehrt sich dies Verhältnis später wieder um, indessen bleibt in der Fl. doch bis zuletzt ein Überschufs von Lävulose. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 537—44. 13/10.) FROMM.

Luigi Brotzu, *Untersuchungen der roten Handelsweine von Cagliari.* Die Handelsweine von Cagliari enthalten im Mittel 11,4 Volumproz. A., 4,5% Säure und 24,4% Extrakt. Aus den Grenzen, in welchen die Zus. dieser Weine schwankt, schliefst Vf., dafs dieselben unverfälscht sind. Die Hauptveränderung, welcher die Weine von CAGLIARI durch die Bedingungen ihrer Umgebung unterworfen sind, besteht im Sauerwerden. (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 576—96. 13/10. Cagliari. Hyg. Univ.-Inst.) FROMM.

G. J. Volckening, *Mechanische Anordnung von Fettextraktionsapparaten.* Bei der Extraktorbatterie, die längs einer Wand montiert ist, ist zur Verhütung der Feuersgefahr sowohl zur Erhitzung der Extraktionsapparate, wie der Destillierapparate für die Ätherfettlsgg. jedes direkte Feuer vermieden; zur Heizung dient ausschliefslich Dampf aus einer Zentralanlage, durch die auch ein Trockenschrank geheizt wird. Die Dampfbäder sind aus Kanonenmetall, das grofsen Druck aushält, verfertigt und tragen oben Vertiefungen, die mit W. gefüllt werden, in welches die Extraktionskölbchen direkt eingesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 735—38. September. [17/7.].) HEFELMANN.

Walther Lippert, *Über Amsel's ungekochte Leinölfirnisse* (S. 818). Vf. wendet sich gegen den von AMSEL gemachten Vorschlag, „gekochte“ und „ungekochte“

Firnisse zu unterscheiden, da der „ungekochte" bei 150° hergestellt wird. Für erstere, welche durch Kochen von Leinöl mit Blei- oder Manganoxyden bereitet werden, schlägt Vf. die Bezeichnung „Metalloxydfirnisse" vor, für letztere, welche durch Erhitzen, bezw. Auflösen von harzsauren oder ölsauren Metalloxyden mit bezw. in Leinöl erhalten werden, die Bezeichnung „Metallresinatfirnisse". Des weiteren führt Vf. Beispiele dafür an, daſs die nach AMSEL mögliche Unterscheidung der „gekochten" und „ungekochten" Firnisse mit Hilfe der AMSEL'schen Wasserreaktion (Z. angew. Ch. **95**. 76; C. **95**. I. 624) thatsächlich nicht durchzuführen ist. Auſserdem wendet sich Vf. gegen die Behauptung AMSEL's, daſs das sogenannte Standöl, ein durch mehrmaliges starkes Erhitzen in ein sehr dickes, zähes, sirupöses Öl verwandeltes Leinöl, überhaupt nicht trockne, und endlich bemängelt er die von AMSEL über die Darstellungsmethode von Firnissen aus Metalloxyden und Leinöl gemachten Mitteilungen als unklar. (Chem.-Ztg. **21**. 775—76. 25/9. Halle a. S. Lab. der Lackfabrik von F. A. LIPPERT.) HAEFCKE.

R. Moreschini, *Beitrag zur Kenntnis der Seifenanalysen.* Vf. bestimmt in einigen Seifen von bekannter Darstellungsweise die Fettss., die flüchtigen Fettss., die Säurezahl und die Jodzahl. In Seifen, welche Harzss. enthalten, müssen diese vor der Bestimmung der Jodzahl bestimmt und entfernt werden. Die Bestimmung der Harzss. geschieht nach der Methode von GLADDING oder nach der von TWITCHELL, ihre Entfernung von den übrigen SS. nach der letzteren Methode. (Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 107—18. Mai. Rom.) FROMM.

Leo Vignon, *Über einen Punkt der Färbungstheorie.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 890—93. 5/10. — C. **97**. II. 651.) HESSE.

Giuseppe Teyxeira, *Charakteristik der hauptsächlichen Teerfarbstoffe.* Eine Fortsetzung der früher (vgl. S. 819) begonnenen tabellarischen Zusammenstellung. (Boll. Chim. Farm. **36**. 580—82. 1/10.) FROMM.

A. Volpi und **R. Ruggeri**, *Über die Leuchtpetrole, welche in Italien gebraucht werden.* Wertbestimmungen von rein lokalem Interesse. (Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 119—37. Mai. Rom.) FROMM.

M. Tortelli, *Untersuchungen über Degras.* Als natürliche oder eigentliche Degras bezeichnet Vf. die Rückstände von Fischthranen, welche zur Weiſsgerberei verwendet werden. Künstliche Degras sind alle anderen Sorten, welche eingeteilt werden können in Degras mit und ohne Mineralölzusatz. Die natürlichen Degras unterscheiden sich von den künstlichen schon durch ihr äuſseres Ansehen; die natürlichen Degras zeigen D. nahe 1, die künstlichen niemals mehr als 0,95, die natürlichen Degras enthalten gegen $^1/_8$ ihres Gewichtes an W., die künstlichen nie mehr als $^1/_5$. Die natürlichen Degras haben einen Aschengehalt von ca. 2%, die künstlichen viel weniger; die Asche der ersteren besteht im wesentlichen aus Alkalisulfaten, die letzteren enthalten höchstens Spuren dieser Sulfate. Der in PAe. oder Lg. unl. Teil beträgt bei den natürlichen Degras 5—6%, bei den künstlichen höchstens 0,3%. Die Verseifungszahl ist für die natürlichen u. viele künstlichen Degras gleich, unterscheidet sich aber für die mit Mineralölen bereiteten Prodd. Die natürlichen Degras enthalten gegen 20% des sogen. Degrasbildners, die künstlichen höchstens 10%, oft nur 2—3%. Die Jodzahl der mineralölhaltigen Öle ist relativ niedrig; im übrigen ist die Jodzahl der Degras um so niedriger, je höher der Gehalt an Degrasbildnern ist. (Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle **3**. 184—224. Mai. Rom.) FROMM.

Schluſs der Redaktion: den 26. Okt. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 20. 17. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lummer, *Licht und Leuchten* (Forts. von S. 929). Es wird der Unterschied zwischen Wärmestrahlen und Lichtstrahlen erläutert. Nach dem Strahlungsgesetz von STEFAN ist die Gesamtstrahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional. Nach dem Gesetz von WIEN verschiebt sich mit veränderter Temperatur jede Wellenlänge so, dafs das Prod. aus Temperatur u. Wellenlänge konstant bleibt. Aus beiden Gesetzen folgt, dafs wahrscheinlich die Lichtstrahlen der fünften oder vielleicht der siebenten Potenz der absol. Temperatur proportional anwachsen. Da der Energieverbrauch beim elektrischen Licht proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur ansteigt, ist die Lichtausbeute für die Energieeinheit um so gröfser, je heifser der leuchtende Körper ist. Hieraus erklärt sich der Vorsprung der elektrischen Bogenlampen vor den Glühlampen; die letzteren können nicht so hoch erhitzt werden, weil die Kohlenfäden bei zu hoher Temperatur springen. Aus demselben Grunde erklärt sich der Vorteil der Auerlampe vor dem Argandbrenner und dieses vor dem Schnittbrenner. — Die Lichtemission ist nach dem KIRCHHOF'schen Gesetz am stärksten bei denjenigen Körpern, welche bei der angewandten Temperatur am meisten Licht absorbieren. Daraus ergiebt sich, dafs nicht alle Körper bei gleicher Temperatur Rotglut zeigen. Der Rotglut geht nach den Unterss. von H. F. WEBER die Grauglut voran, welche bei Temperaturen zwischen ca. 400 u. 520° auftritt. Die Grauglut nehmen wir nach neueren Unterss. durch die auf unserer Netzhaut befindlichen Stäbchen wahr, welche den Sehpurpur enthalten. Die Wahrnehmung der Farbe wird durch die Zapfen der Netzhaut bewirkt. Daraus, dafs in der Netzhautgrube, die sich im Mittelpunkt der Netzhaut befindet, nur Zapfen und gar keine Stäbchen vorhanden sind, erklärt sich das von WEBER beobachtete unstäte Hin- u. Herzittern des Graulichtes. Die Erregung der Netzhaut findet nur an den peripherischen Stellen statt, so dafs man etwas sieht, was man gar nicht anblickt. Sehen wir scharf auf einen Punkt, so beobachten wir mit der Netzhautgrube und schalten dadurch die Stäbchen aus, die allein die Wahrnehmung des Graulichts vermitteln können. (J. f. Gasbel. **40**. 683—88. 16/10.) BODLÄNDER.

Richard Přibram und **Karl Glücksmann**, *Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen*. II. Mitteilung (vgl. S. 618). Die früher (l. c.) angestellten Verss. über das polarimetrische Verhalten wss. Nikotinlsgg. u. die Volumänderungen beim Mischen von Nikotin mit W., sowie die daraus gezogenen Schlüsse über die Unsicherheit der durch Extrapolation gewonnenen Werte A (spez. Drehung der reinen aktiven Substanz) haben Vff. veranlafst, die Frage weiter zu verfolgen. Es liegen eine Anzahl von Unterss. vor, aus denen sich ergiebt, dafs in verd. Lsgg. Zustandsänderungen sich vollziehen, welche eine Änderung der für konzentriertere Lösungen gültigen Richtungen der Drehungslinie zur Folge haben. Man hat in derartigen Fällen die Extrapolation ohne weiteres für zulässig erachtet, vermutend, dafs der gerade Verlauf sich bis in die äufsersten Verdünnungen fortsetzt. Dafs dies nicht stimmt, haben Vff. durch Verss. am Rubidiumtartrat festgestellt, das infolge seiner leichten Löslichkeit, u. weil es kein Krystallw. besitzt, für diese Unterss. sich sehr eignet.

Nach den Unterss. von E. RIMBACH (Z. physik. Ch. 16. 671; C. 95. II. 1102) stellt sich die Drehungslinie des Rubidiumtartrats im Intervall von 1,57—64,49 °/₀ als eine Gerade dar, die dem Gesetze $[\alpha]_D^{20} = 25{,}628 - 0{,}06123\,g$ gehorcht. Vff. bestimmten hierzu D^{20}_4. des Rubidiumtartrats (pyknometrische Bestimmung in Toluollösung) zu 3,538. Beim Lösen des Rubidiumtartrats in W. finden Dilatationen statt, die um so gröfser sind, je konzentrierter die Lsg. ist; ferner geht zwischen spez. Drehung und Prozentgehalt auch eine gleichmäfsige Änderung der Volumverhältnisse vor sich. Bei Verwendung verdünnterer Rubidiumlsgg., als RIMBACH sie benutzte, zeigte es sich, dafs in dem Mafse, als die Konzentration abnahm, auch die Dilatation zurücktrat, dafs sie sich aber bei stark verd. Lsgg. wieder nach u. nach einstellte. — Für die optischen Unterss. verdünnter Lsgg. benutzten Vff. den grofsen SCHMIDT und HAENSCH'schen App. mit LIPPICH'schem Polarisator. Diese ergaben, dafs die Änderung der spez. Drehung in verd. Lsgg. eine andere ist, als nach der RIMBACH'schen Gleichung zu erwarten wäre. Berechnet man die Gleichung der sich aus den Ablesungen ergebenden Geraden aus den den Prozentgehaltsgröfsen 5,137 und 1,5296 entsprechenden Werten, so erhält man den Ausdruck $[\alpha]_D^{20} = 39{,}7508 - 0{,}21063\,q$, worin die Zahl 39,7508 direkt gefunden, mithin nicht die spez. Drehung des reinen Rubidiumtartrats darstellt. Für die beiden anderen angewandten Prozentgehalte 3,238 u. 0,5266 lassen sich mit Hilfe der Gleichungen die spez. Drehungen zu 19,37 und 18,80 berechnen (gefunden 19,36 u. 18,76). Kombiniert man die Gleichung mit der von RIMBACH aufgestellten, so erhält man bei 5,47 den Durchschnittspunkt der beiden Geraden. Diese Gröfse läfst sich aber auch mit grofser Annäherung aus den für die Volumänderung gewonnenen Werten abschätzen, eine Erfahrung, die als weitere Stütze für die Ansicht gilt, dafs ein Parallelismus zwischen Volumänderung und spez. Drehung besteht. Die Berechnung des optischen Dissociationsgrades nach RIMBACH halten Vff. nicht für zuverlässig.

Weiter behaupten Vff. auf Grund ihrer Erfahrungen, dafs es nicht zulässig ist, aus den Unterss. beliebiger Konzentrationen Rückschlüsse auf die spez. Drehung der reinen aktiven Substanz zu ziehen oder auf die Maximalverdünnung zu extrapolieren. Für die durch verschiedene Ursachen bedingte Änderung der spezifischen Drehung schlagen Vff. die Bezeichnung „*Allaxis*“ vor (von ἀλλαγή, ἄλλαξις = Änderung), welche mit verschiedenen Vorsilben verbunden oder adjektivisch gebraucht werden könne. Die bisher bekannten Fälle dieser Änderung sind folgende. Zunächst jene Änderungen, die einheitlicher Natur sind u. sich durch einen gleichmäfsigen Verlauf der Drehungslinien kennzeichnen. Vff. nennen diesen Fall „*Isallaxis*“ (isallaktische spez. Drehung, isallaktische Drehungslinie, z. B. Rubidiumtartrat von 64—6 °/₀) und heben hervor, dafs nur isallaktische Drehungslinien theoret. Bedeutung haben können. Eine Gerade ist zweifellos der Ausdruck eines isallaktischen Verlaufes. Bei Kurven liegen die Verhältnisse nicht so klar, u. deshalb mufs eine weitere Eigenschaft der aktiven Substanz zur Erkennung event. Änderungen in der Lsg. herangezogen werden. In dieser Hinsicht bieten die Volumverhältnisse ein Kriterium von grofser Wichtigkeit, ob isallaktische Drehungslinien vorliegen; der direkte optische Beweis kann dann leicht in der Art geführt werden, dafs mehrere in der Nähe der „kritischen“ Konzentration liegende Lsgg. polarimetrisch bestimmt werden. — Lsgg., bei denen Maxima und Minima der spezifischen Drehung auftreten, besitzen keinen einheitlichen Verlauf der Drehungslinien; die vorhandenen Äste, die einen Durchschnittspunkt haben, gehorchen offenbar verschiedenen Gesetzen. Für einen solchen Verlauf schlagen Vff. die Bezeichnung „*anisallaktisch*“ („*Anisallaxis*“) vor. Hierher gehören die von PŘIBRAM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1848) festgestellten Erscheinungen bei verdünnten Zuckerlsgg., wss. Lsg. von Nikotin ober- u. unterhalb 4 °/₀, Kaliumtartrat unter 1 °/₀. — Greift eine mehr oder minder auffallende Abschwenkung von der einen Drehungslinie Platz, so liegt eine „*Parisallaxis*“ (parisallaktischer Verlauf) vor, wie beim

Rubidiumtartrat ober- und unterhalb 5%, wss. Nikotinlsgg. ober- u. unterhalb 70%. Die Drehungslinien sind also nicht immer einheitlicher, sondern oft zusammengesetzter Natur; im Gegensatz zu den isallaktischen Linien nennt man sie *„heterallaktische"*. Der experimentellen Forschung bleibt es festzustellen, aus wie vielen Stücken die bisher für einheitlich geltenden Drehungskurven aktiver Lsgg. zusammengesetzt sind. (Die Nikotindrehungslinie ist z. B. dreiteilig, die Rubidiumtartratlinie zweiteilig.) Intrapolationen werden nur innerhalb des Verlaufes isallaktischer Linien zulässig sein; Extrapolationen werden stets gewagt bleiben, sofern nicht der Verlauf der benachbarten isallaktischen Drehungslinie bekannt ist. Hier verwandelt sich die Extrapolation eigentlich in eine Intrapolation zwischen zwei Linien, die einen Durchschnittspunkt haben. Die TOLLENS und SCHMITZ'schen Rohrzuckerkurven (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1403. 1415), LANDOLT's Nikotinkurve (LIEBIG's Ann. **189**. 322), THOMSEN's Kaliumtartratkurven (J. pr. Chem. N. F. **34**. 89) sind blofs scheinbar isallaktisch, sind *„pseudoisallaktisch"*. Fälle letzterer Art werden Vff. noch mitteilen. (Monatshefte f. Chemie **18**. 510—26. 30/9. [8/7.*] Chemisches Lab. Univ. Czernowitz.)

PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

H. Moissan und **J. Dewar**, *Neue Versuche über die Verflüssigung des Fluors.* Bei Fortsetzung der früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1202; C. **97**. II. 92) haben Vff. gefunden, dafs Fluor beim Kp. der flüssigen Luft sich verflüssigt. Bei Wiederholung des früheren Vers. mit flüssigem O ergab es sich, dafs die Verflüssigung des Fluors beim Verdampfen des flüssigen O bei einer Druckverminderung um 32,5 cm Hg ebenfalls erfolgt. Hieraus folgt, dafs der Kp. des Fluors ca. —187° beträgt. Bei einer Temperatur von —210° zeigt das verflüssigte Fluor keine Spur von Festwerden, es behält eine grofse Beweglichkeit bei. Die zur Vervollständigung dieses Vers. notwendige schnelle Verdampfung des Fluors soll in weiteren Verss. unternommen werden. — Zur Bestimmung des D. des Fluors wurde das fl. Fluor mit einer Reihe Substanzen von bekanntem D. zusammengebracht, z. B. mit Sulfocyanammonium (D. 1,31), Ebonit (D. 1,15), Kautschuk (D. 0,99), Holz (D. 0,96), Methyloxalat (D. 1,15). Damit diese Körper vom Fluor nicht angegriffen werden, müssen sie erst längere Zeit auf —200° abgekühlt werden. Ein ungenügend abgekühltes Stück Kautschuk wurde bei einem Vers. vollkommen mit lebhaftem Glanz ohne B. von Kohle verbrannt. Vff. beschreiben mehrere Verss., welche zur Ermittelung des D. angestellt wurden. Aus denselben ergiebt sich, dafs das D. des flüssigen Fluors gleich 1,14 ist. Bei einer Abkühlung des fl. Fluors von —187° auf —210° erfährt dasselbe eine Volumverminderung von $^1/_{14}$. Bei der spektroskopischen Unters. des fl. Fluors ergeben sich keine Absorptionsstreifen, das fl. Fluor ist nicht magnetisch, die Kapillarität ist kleiner als die des fl. O, es löst sich in allen Verhältnissen in fl. Sauerstoff und fl. Luft. — Eingehend beschreiben die Vff. ihre Verss. über die Einw. verschiedener Substanzen auf fl. Fluor. Es ergiebt sich daraus, dafs bei —210° das fl. Fluor mit trockenem Sauerstoff, W. und Hg nicht reagiert, während mit Wasserstoff und Terpentinöl lebhafte Rk. unter Feuererscheinung eintritt. Der bei der Einw. von fl. Fluor auf feuchtem O entstehende explosive Körper, welcher schon bei den ersten Verss. beobachtet wurde, scheint ein explosibles Hydrat des Fluors zu sein. Bei diesen Verss. mit O ergab es sich auch, dafs das D. von fl. Fluor dem D. von fl. O sehr ähnlich sein mufs. Beim Verdampfen eines Gemenges von O und Fluor sd. O zuerst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 505—11. [11/10.*].) HESSE.

Delacroix, *Über Antimonsäuren und Antimoniate.* Während BEILSTEIN und v. BLAESE (Melang. phys. & chim. de Bull. Petersburg **13**. 1; C. **89**. I. 806) nur

eine Antimonsäure annehmen, kommt Vf. ebenso wie FREMY auf Grund seiner Unterss. zum Schluſs, daſs zwei SS. existieren: eine, saure und neutrale Salze bildende Pyroantimons. und eine Orthoantimons., welche auſserdem auch noch basische Salze bildet.

Pyroantimonsäure entsteht als Hydrat durch Eingieſsen von $SbCl_5$ in 20—25 Tle. k. W. Das überschüssige Cl wird durch Einleiten von Luft entfernt, die Säure mit etwas W. gewaschen und stark abgepreſst. Sie löst sich, so behandelt, langsam in k. W. (bei 15° = 0,588% Sb_2O_5, bei 60° = 2,13%). Im Vakuum verdampft, bildet die S. Blättchen und dünne Fäden, welche wasserhaltig, farblos und optisch aktiv sind. Die Pyroantimons. wird durch Mineralss. gefällt und giebt mit KOH oder NaOH in W. lösl. Ndd., welche im Überschuſs des Fällungsmittels unl. sind. Bei der Titration der frisch und k. bereiteten wss. Lsg. der S. mit $^1/_{10}$ Norm.-KOH ist nach erfolgter Neutralisation, bei Anwendung von Methylorange als Indikator, ein Salz von der Zus. $Sb_2O_5(K_2O)_{1/4}$ in Lsg.; bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator dagegen hat das gel. Salz die Zus. $Sb_2O_5(K_2O)_{1/2}$. — Salze. Das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{1/4}$ konnte nicht isoliert werden, wohl aber das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{1/2}$, welches durch Behandlung der Pyroantimonsäure mit einem kleinen Überschuſs von KOH als Nd. (24 Stunden stehen) erhalten wurde. Bei 100° getrocknet, enthält es noch 9,4% W., welche bei höherem Erhitzen entweichen. Dieses Salz, welches auch durch Einw. von essigsaurem Kali auf die Pyroantimons. entsteht, ist l. in W.; seine verd. Lsg., mit etwas Kali und dann mit viel A. versetzt, scheidet Krystalle eines basischen Salzes der Orthoantimonsäure, $Sb_2O_5K_2O$, ab, welches mit Natriumsalzen kryst. Ndd. giebt. — Das durch Einw. von Ammoniumacetat auf Pyroantimonsäure entstehende pyroantimonsaure NH_4 giebt mit etwas NH_3 und viel A. ebenfalls einen kryst. Nd., welcher mit Na-Salzen Fällungen liefert. Neutralisiert man eine Lsg. von Pyroantimons. bei Ggw. von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ Norm.-NaOH, so wird dieselbe bald wieder sauer; dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis auf 1 Sb_2O_5 1 Na_2O verbraucht ist. Die abgeschiedenen Krystalle des Na-Salzes entsprechen calciniert der Zus. $Sb_2O_5Na_2O$ und entstehen auch bei Einw. von Natriumacetat auf die Pyrosäure. Die neutralen Pyroantimoniate des Na, K, NH_4 gehen demnach durch Behandlung mit den entsprechenden Basen in basische Orthoantimoniate über.

Orthoantimonsäure entsteht durch kurzes Erhitzen der Pyros. auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen der letzteren in wss. Lsg. Mit $^1/_{10}$ Norm.-KOH neutralisiert, erhält man bei Ggw. von Methylorange das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{1/2}$ (nicht isolierbar), bei Ggw. von Phenolphtaleïn das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{3/2}$. Die Orthos. zeigt im allgemeinen die gleichen Rkk. wie die Pyros. u. wird aus ihrer k. wss. Lsg. durch HCl als Hydrat gefällt. Letzteres wird im Gegensatz zum Hydrat der Pyrosäure beim Digerieren (35—40°) mit 2%ig. Kalilauge nicht gelöst. Ebenso wird die Orthos. aus verd. wss. Lsg. mit etwas HCl viel leichter gefällt wie die Pyros. — Salze, saure u. neutrale. Das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{3/2}$ enthält, bei 100° getrocknet, ca. 9,5% H_2O, welche bei höherem Erhitzen entweichen; es ist schwerer l. als das neutrale Pyroantimoniat. Die Lsg. opalisiert und scheidet, mit wenig KOH und dann mit A. versetzt, einige Krystalle aus. Eine Lsg. der Orthos., mit NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn neutralisiert, wird nicht wieder sauer wie die Pyrosäure. (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 337 bis 341. 15/10. Besançon.) v. SODEN.

Anton Seyda, *Über die Verwendung von Ätzalkalien in Pulverform im Laboratorium.* Zur Darst. alkoh. Verseifungslaugen, zu Kalischmelzen bei org. Arbeiten, zum Aufschlieſsen von Silikaten, Graphiten etc. empfiehlt sich das gepulverte KOH oder NaOH. Beide Ätzalkalien in Stangenform lassen sich sehr bequem im unglasierten Porzellanmörser zu feinstem Pulver verreiben und als solches im H_2SO_4-

Exsikkator beliebig lange Zeit trocken aufbewahren. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 438—39. 24/9. [2/7.] Breslau. Öffentl. Lab. von Dr. SEYDA und Dr. WOY.) HEFELMANN.

O. F. Wiede, *Ein Chromtetroxyd u. Salze der Überchromsäure*. In der blauen, ätherlöslichen Substanz, welche beim Zufügen von H_2O_2 zu angesäuerten Alkalichromatlsgg. entsteht, und die von BARRESWIL (Ann. Chim. Phys. [3] **20**. 364) zuerst beobachtet wurde, ist, wie Vf. durch Darst. des Pyridin- u. Anilinsalzes darthun konnte, *Überchromsäure*, $CrO_4 \cdot OH$, bezw. deren *Anhydrid*, Cr_2O_9, enthalten. Fügt man jedoch NH_3 zur äth. Lsg. derselben, so tritt partielle Reduktion ein, und man erhält eine Ammoniakverb. des *Chromtetroxyds*, CrO_4. Die Isolierung dieser äufserst zers. und mehr oder weniger explosiven Substanzen mufste naturgemäfs unter weitgehenden Kautelen geschehen, welche Vf. im Original genau beschreibt. — *Chromtetroxydammoniak*, $CrO_4 \cdot 3NH_3$. Feine, hellbraune Nädelchen aus auf 50—60° erwärmtem 10%igen Ammoniak, bez. doppelbrechende Prismen mit schwachem Pleochroismus und rechtwinkliger Auslöschung; beim raschen Abkühlen der Lsg. werden rechtwinklige Tafeln erhalten; l. in verd. NH_3 mit brauner Farbe, desgleichen in W., jedoch unter teilweiser Zers.; sonst unl.; verpufft schon bei recht niedriger Temperatur unter Feuererscheinung; wird, unter Entw. von O, von SS. zu Chromisalzen, von Alkalien zu Chromaten reduziert. Bezüglich der Konstitution der Verb. schliefst Vf., da es ihm nicht gelang, durch Einw. von Anilin oder Methylamin Alkylderivate der Substanz zu erhalten, auf die Abwesenheit von NH-Gruppen u. nimmt an, dafs sämtlicher N in Form unter sich gleichwertiger Ammoniakmoleküle gebunden ist. — *Überchromsaures Pyridin*, $CrO_4(OH) \cdot C_5H_5N$. Dünne, dunkelblaue, glänzende Plättchen von rhombischen Umrissen, die Doppelbrechung zeigen; unl. in W., l. in organ. Solventien mit indigblauer Farbe; in trockenem Zustande gut haltbar, zerfällt die feuchte Substanz allmählich in Chromsäure u. ein braunes Harz; verpufft schon bei Wasserbadtemperatur mit grofser Gewalt. — Noch weit zers. ist das *überchromsaure Anilin*, $CrO_4(OH) \cdot (C_6H_5 \cdot NH_2)$, büschelförmig vereinigte, anscheinend rhombische, dunkelviolette Nadeln aus Ä. + Lg.; unl. in W.; fast unl. in Bzl., Lg.; wird von konz. SS. oder Alkalien, selbst Ammoniak, unter Explosion zersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2178—89. 25/10. [21/7.].) STELZNER.

W. Spring, *Beobachtungen über die Hydrolyse des Ferrichlorids*. Die Zers. des Ferrichlorids durch W. wurde schon von H. DEBRAY (Bull. Soc. Chim. Paris **12**. 346) gezeigt, nach welchem Forscher eine sehr verd. neutrale, fast farblose Eisenchloridlsg. beim Erhitzen unter starker Färbung in Salzs. und kolloidales Eisenoxyd zerfällt. Neben letzterem fand F. W. KRECKE (J. pr. Ch. **3**. 286) eine Eisenoxychlorverb. Nach F. WIEDEMANN (J. pr. Ch. **9**. 145) setzt sich der Magnetismus der Ferrichloridlsgg. aus der Summe des Magnetismus des Eisens im kolloidalen Oxyd und des Magnetismus des Eisens in dem nicht veränderten Chlorid zusammen, und würde es daher keine basischen Salze geben, in welchen das Eisen einen eigenen Atommagnetismus besitzt.

Die studierten Lsgg. waren mittlerer Konzentration (30% bis 0,06 %), nicht aber Grenzfälle. ANTONY und GIGLIO (Chem.-Ztg. **1895**. 325; C. **95**. II. 858) fand nach kolorimetrischer Methode bei Verdünnungen bis zu 0,00083% die Zers. des Ferrichlorids in Chlorwasserstoff und kolloidales Hydrat nach 24 Stunden vollendet.

Letztere geschieht unter vorübergehender B. von Chlorhydraten, [$FeCl_2 \cdot OH$ und $FeCl(OH)_2$], welche je nach den angewandten Wasserverhältnissen mit dem Chlorwasserstoff Gleichgewichtssysteme bilden und auch die während der Verdünnung in der Farbe der Lsg. auftretenden Unregelmäfsigkeiten verursachen. Diesen Veränderungen in der Farbe folgt das elektrische Leitungsvermögen der Eisenchloridlsgg., indem nach GOODWIN (Z. physik. Chem. **21**. 1; C. **96**. II. 998) eine genügende Verd. zuerst eine Ionisierung des Ferrichlorids bewirkt, worauf sich die Ionen (Fe) mit den

Ionen (OH) zunächst zu den farblosen, zweiwertigen Ionen Fe(OH) vereinigen, welche dann mit weiteren Ionen von OH das kolloidale braune Ferrihydroxyd geben.

$$xFe(OH)\cdots + 2x(OH) = xFe(OH)_3.$$

Die Zers. des Ferrichlorids würde demnach nicht in einer einfachen Hydrolyse in Hydrat u. Chlorwasserstoff bestehen, sondern würde von Ionisierungserscheinungen begleitet sein.

Vom Vf. mit konzentrierten Lsgg. von Ferrichlorid ausgeführten Verss. ergaben folgendes. Sublimiertes Ferrichlorid Fe_2Cl_6 löst sich in W. ohne Zers. nur dann, wenn das Verhältnis des Lösungsmittels außerordentlich gering ist. Mit der Erhöhung des letzteren findet im Ferrichlorid Platzverschiebung statt, wobei die Abgabe von zwei der sechs Chloratome vorbereitet wird. Das Salz läfst sich jetzt als eine Zus. von Ferrochlorid und Chlor $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$ betrachten, welche bei Vermehrung des W. vollständig in die Gruppen Fe_2Cl_4 und Cl_2 zerfällt, wenn diese Gruppen den neutralen elektrischen Zustand annehmen können.

Das Chlor im Status nascendi reagiert alsdann mit dem W. unter B. von Chlorwasserstoff u. Sauerstoff, welcher sofort die Gruppe Fe_2Cl_4 in das Oxychlorür Fe_2Cl_4O überführt, das aber ohne Zweifel folgende Struktur annimmt:

$$3Fe_2Cl_4O = Fe_2O_3 \cdot 2Fe_2Cl_6$$

und mit der Salzs. und dem W. ein sich mit der Temperatur modifizierendes Gleichgewichtssystem bildet. Bei noch weiterer Verdünnung der Lsg. gelangt man durch die bezeichneten Phasen zu dem vollständigen Zerfall. Hierdurch ist die van't Hoff'sche Ansicht über die Natur der Lsgg. bewiesen, daß nämlich die Ausdehnung eines Salzes durch sein Lösungsmittel dieselben Folgen nach sich zieht, wie jene durch Erhöhung der Temperatur.

Reaktion des Ferricyankaliums. Ferricyankalium giebt mit Ferrisalzlsgg. mittlerer Konzentration eine tiefbraune Farbe, mit einer sehr konzentrierten Lsg. von Ferrichlorid (230%ig) keine deutliche Rk., mit einer 126%igen Lsg. dagegen sofort einen Nd. von Berlinerblau und Entw. von Chlor, woraus geschlossen werden mufs, daß sich das Ferrichlorid in der Lsg. in Ferrochlorid und Chlor spaltet:

$$Fe_2Cl_6 = Fe_2Cl_4 + Cl_2.$$

Analog verhalten sich nach Vf. Ferribromid, Ferrijodid und Ferrinitrat, nur findet bei letzterem die B. des Nd. von Berlinerblau viel langsamer statt, so daß demnach die Dissociation:

$$Fe_2(NO_3)_6 = Fe_2(NO_3)_4 + N_2O_5 + O$$

sehr schwierig vor sich zu gehen scheint; rascher wird die letztere bei Zugabe von etwas Bariumcarbonat bewirkt. Trotz dieses Verhaltens darf man eine Lsg. von Ferrichlorid nicht wirklich aus Fe_2Cl_4 und Cl_2 bestehend ansehen, sobald nämlich das Chlor die Verb. verläfst, wird bei dem Fe_2Cl_4 und Cl_2 eine elektrische Ladung bewirkt, wobei das Ferrochlorid als Kation und das Chlor als Anion funktionieren. Zwischen diesen Ionen resultiert eine elektrostatische Attraktion, welche sich ihrer vollständigen Trennung widersetzt. Das Chlor reagiert mit dem W. unter B. von HCl, welch letzteres durch einen Luftstrom entfernt werden kann, während der Sauerstoff mit der Gruppe Fe_2Cl_4 verbunden bleibt:

$$Fe_2Cl_6 + H_2O = Fe_2Cl_4O + 2HCl.$$

Über die Reaktion des Eisens mit Ferrichlorid. Eine Metallplatte aus Eisen reagiert mit einer gesättigten Ferrichloridlsg. fast nicht. In weniger konz. Lsgg. löst sich das Eisen, und zwar um so schneller, je leichter diese Lsgg. mit Ferricyankalium Berlinerblau geben. Es ist daher die Bildung des Ferrochlorids

nicht eine Folge der Auflösung des Eisens, sondern ist von letzterer die Ursache, indem die infolge der Dissociation (s. o.) gebildete Salzs. das Eisen unter Entw. von Wasserstoff auflöst.

Wenn bei der Dislocation des Ferrichlorids das $FeCl_2$ Kation und Cl_2 Anion werden, u. sich zwischen diesen Ionen eine elektrostatische Attraktion geltend macht (s. o.), so mufs eine Potentialdifferenz zu konstatieren sein u. ein elektrischer Strom gesammelt werden können, dessen Intensität von der Dissociation des Ferrichlorids abhängen wird. Andererseits wird man beim Stromschlufs die Abgabe der Ionen bewirken, bezw. die Dispersion von $FeCl_2$ und Cl_2 ohne Schwierigkeit zu stande bringen — eine Ansicht, welche durch das Experiment bestätigt wurde. Eine kleine am Grunde flache Platinkapsel wird mittels Metallverschlufs an eines der Enden eines Galvanometers befestigt, in dieselbe eine gesättigte $FeCl_3$-Lsg. (5—6 mm Schichte) gegeben und auf die Oberfläche der Fl. eine kleine Eisenscheibe (2 cm Durchmesser) gebracht, welche mit dem anderen Ende des Galvanometers verbunden ist. Im Augenblicke der Berührung gerät die Nadel in heftige Schwingungen und stellt sich dann bei der Teilung 54° ein. Nach 4 Stunden hatten sich 4 cg Eisen mehr gelöst als in einem gleichzeitigen Experiment, bei welchem der Strom nicht geschlossen war. Letzteres ging vom Eisen zum Platin, so dafs dieses Kathode und das Eisen Anode war. Bei Anwendung verdünnterer Lsgg. von $FeCl_3$ nimmt die Intensität des Stromes bis zu einer Lsg. von 40°/₀ zu, worauf sie sich mit der weiteren Verdünnung regelmäfsig vermindert, sie geht also durch ein Maximum. Auch die Leichtigkeit, mit welcher Lsgg. von Ferrichlorid Berlinerblau unter Abgabe von Chlor geben, schreitet durch ein Maximum. — Zum Schlufs sei bemerkt, dafs die Unterss. des Vf's auch zur Beantwortung der Frage der Molekularformel des Ferrichlorids beitragen, welchem nach der Dichte die Formel Fe_2Cl_6, nach der Kp-Methode in alkohol. oder äther. Lsg. aber die Formel $FeCl_3$ zukommt. Es ist noch festzustellen, ob die Platzverschiebung des Chlors im Ferrichlorid nicht auch in alkoh. oder äth. Lsg. statt hat. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 255—68. [Aug.] Liège. Instit de chim. générale.) WACHTER.

E. Fleurent, *Einwirkung der Salpetersäure auf Kaliumkobalticyanid.* Nach ZWENGER (LIEBIG's Ann. **62**. 161) ist rauchende HNO_3 ohne Einw. auf Kaliumkobalticyanid, während nach JACKSON u. COMEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1020; C. **96**. I. 1186) bei dieser Rk. eine gelatinöse M. von der Zus. $Co_2(CN)_{11}KH_2 + H_2O$ entsteht. Nach Angabe dieser Autoren entstehen bei dieser Rk. Nitroprusside nicht. Vf. hat diese Rk. eingehender studiert. Erhitzt man 100 Tle. Kaliumkobalticyanid mit 500 Tln. HNO_3 (verd. mit dem gleichen Volum W.) 10 Stdn. lang im Wasserbade, so entsteht eine orangerote, fluoreszierende Lsg. Aus der vom KNO_3 befreiten. mit K_2CO_3 und überschüssigem A. versetzten Lsg. erhält man eine sirupöse Masse, welche der von JACKSON und COMEY erhaltenen Verb. analog ist. Diese Verb. ist aber nicht das einzige Reaktionsprod. Versetzt man die Lsg. mit einer Lsg. von Kupfersulfat, so entsteht ein hellgrünes Pulver, welches aus Oktaëdern besteht. Aus der Unters. desselben ergiebt sich, dafs die Verb. eine Nitroprussidverb. ist, welche eingehender untersucht werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 537—38. [11/10.*].) HESSE.

M. Vèzes, *Über ein neues, gemischtes Platinosalz.* Bei der Einw. von HCl, HBr und HJ auf Kaliumplatonitrit, $Pt(NO_2)_4K_2$, entstehen, wie früher (Ann. Chim. Phys. [6] **29**. 145; C. **93**. I. 464) dargelegt wurde, gemischte Salze. Die *Oxalsäure* bewirkt eine analoge Rk. Bei Einw. von etwas mehr als 1 Mol. Oxals. zu einer konz., w. Lsg. von Kaliumplatonitrit färbt sich die Lsg. unter Entw. nitroser Dämpfe grün, nach dem Aufhören der Gasentw. nimmt die Fl. eine goldgelbe Farbe an. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe, prismatische, auf polarisiertes Licht ein-

wirkende Krystalle von der Zus. $Pt(CO_2CO_2)(NO_2)_2K_2 + H_2O$ aus, welche Verb. also als *Kaliumplatooxalonitrit* bezeichnet werden muſs. Bei Anwendung einer geringeren Menge Oxals. entsteht dasselbe Salz, ein Teil des angewandten Kaliumplatonitrits bleibt dann unverändert. Es entsteht dabei nicht ein beständiges Salz von einer intermediären Zus., wie es dem Platomonochlornitrit, $PtCl(NO_2)_3K_2$ etc. (vergl. l. c.), entsprechen würde. Nimmt man dagegen einen beträchtlichen Überschuſs an Oxals., so entstehen die kupferroten Nadeln des *Kaliumplatooxalats*, $Pt(CO_2CO_2)_2K_2 + 2H_2O$. Diese Verb. ist also das Endprod. der Einw. von Oxals. auf Kaliumplatonitrit. — Die Nichtbildung von intermediären Salzen ist ein neuer Beweis für die besondere Beständigkeit gemischter Platinsalze von der allgemeinen Formel $PtX_2Y_2K_2$ (vgl. l. c. und Miolatti, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1896**. II. Semester. 144). — Das Kaliumplatooxalonitrit ist nach dem Trocknen an der Luft unveränderlich, verliert bei 100° 1 Mol. Krystallwasser, zers. bei 240° unter stürmischer Entw. von CO_2 nach der Gleichung:

$$Pt(CO_2CO_2)(NO_2)_2K_2 = Pt + 2KNO_2 + 2CO_2.$$

Es ist zll. in h. W., swl. in k. W., Lsg. ist sehr beständig, kann ohne Veränderung des Salzes zur Trockne eingedampft werden. Die Eigenschaften des Kaliumplatooxalonitrits gestatten die Verwendung dieses Salzes zur Trennung des Pt von den ähnlichen Metallen, da das Kaliumplatooxalonitrit noch schwerer l. ist, als das Kaliumplatonitrit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 525—27. [11/10.*].) Hesse.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Zur Kenntnis der nitrierten Alkohole* (vgl. S. 337). Behufs Bewerkstelligung einer Synthese des Glycerins wollte Vf. sich nach seiner Methode zur Darst. nitrierter Alkohole (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1265; **121**. 210; C. **95**. II. 156. 525) durch Kondensation von 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Nitromethan den Nitrotrimethylenglykol, $HO\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$, bereiten, erhielt jedoch an dessen Stelle stets durch weitere Einw. des Aldehyds Nitroisobutylglycerin, $(NO_2)\cdot C\cdot(CH_2\cdot OH)_3$. Dagegen gelangte er durch Vereinigung von Nitrobrommethan, $(NO_2)\cdot CH_2Br$, mit $H\cdot CHO$ zum *Bromnitrotrimethylenglykol*, $(NO_2)\cdot CBr\cdot(CH_2\cdot OH)_2$, einer schön krystallisierten Verb., durch deren Reduktion Vf. das Amidotrimethylenglykol, $CH_2\cdot CH\cdot(CH_2\cdot OH)_2$ (Anm. Inzwischen von Piloty und Ruff [Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1665. 2061; C. **97**. II. 334. 832] auf anderem Wege erhalten worden), und weiterhin das Glycerin selbst zu bekommen hofft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2206 bis 2207. 25/10. [1/10.].) Stelzner.

Louis Simon, *Über zwei Farbreaktionen der Pyruvinsäure*. Eine mit KOH versetzte Lsg. von Pyruvinsäure giebt bei Zusatz von konz. Nitroprussidnatriumlsg. eine intensive Violettfärbung, welche bei Zusatz von Essigs. nach Dunkelrot umschlägt, mit überschüssiger Essigs. verschwindet. Die Salze u. Ester der Pyruvins. zeigen dieselbe Rk., nicht aber das Phenylhydrazon. Dieselbe Rk. zeigen nach Bitto (Liebig's Ann. **267**. 372; C. **92**. I. 765) viele Aldehyde u. Ketone. Derselbe nimmt an, daſs die Rk. der Ggw. der Gruppe —CH—CO— zuzuschreiben ist, während nach Denigès (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1058; C. **96**. II. 864; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 381; C. **97**. I. 800) die Rk. von der Ggw. der Gruppe $CH_3\cdot CO$ herkommt, vorausgesetzt, daſs die Gruppe nicht mit gewissen einwertigen Radikalen verbunden ist. Vf. hält diese Regeln nicht für absolut richtig, der Campher giebt z. B. die Rk. nicht. — Wird Pyruvins. mit NH_3 und dann mit Nitroprussidnatrium versetzt, so entsteht eine schöne, violettblaue Färbung, bei Zusatz von KOH geht die Färbung in Dunkelrot, mit Essigs. in Blau über. Die Ester und Salze geben dieselbe Rk.,

welche für die Pyruvins. charakteristisch ist. — Werden Fettbasen zu einer mit Nitroprussidnatrium versetzten Pyruvinsäurelsg. gesetzt, so entsteht eine violette, durch Zusatz von Essigs. in Blau übergehende, schnell verschwindende Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 534—36. [11/10.*].) HESSE.

Pierre Nolf, *Über den Nachweis der Carbaminsäure.* Gegenüber dem vor allem von DRECHSEL geführten Nachweise von Carbamins. in tierischen Fll. zeigt Vf., dafs Ammoniumcarbonat stets Carbaminat enthält, u. dafs, wenn Kohlens. mit Ammoniak zusammentritt, sich Carbaminat bildet. Der Nachweis der Carbamins. geschieht am besten durch Darstellung des Kalksalzes, welches durch A. in der Regel in dünnen, parallelogrammförmigen Blättchen, welche sehr oft ziegelweise auf einander liegen, gefällt wird. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle häufig als Konglomerate in Kreuzform. Man beobachtet u. Mk., dafs die Krystalle sich leicht zers. und teilweise in eine amorphe Substanz, Calciumcarbonat, übergehen. — Da nach dem Verf. DRECHSEL's auch da, wo kein Carbaminat präformiert ist, solches gefunden wird, ist die Methode nicht brauchbar und das physiologische Vorkommen der Carbamins. bisher nicht bewiesen. Nur wenn die S. als Kalksalz vorhanden ist, ist sie durch direkte Fällung dieses mit A. in der Kälte nachweisbar. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 505—20. 9/10. [15/6.] Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Karl Kjellin u. **K. G. Kuylenstjerna**, *Über einige aliphatische Abkömmlinge des Oxythioharnstoffs.* Die aromatischen Oxythioharnstoffe (vergl. VOLTMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 378; C. **91**. I. 584) zers. sich nach der Gleichung:

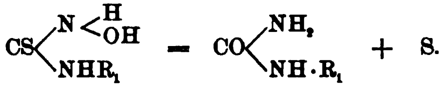
$$R \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH = R \cdot NH \cdot CN + H_2O + S$$

sie unter B. von Cyanamiden. Die von VOLTMER (l. c.) nicht erhaltenen aliphatischen Oxythioharnstoffe entstehen leicht bei Anwendung von wasserfreiem Hydroxylamin beim Arbeiten in äth. Lsg. Diese Verbb. sind sehr unbeständig, sie zers. sich im Sinne der Gleichung:

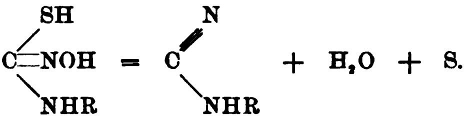
$$R_1 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH = R_1 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + S$$

verhalten sich also anders, als die aromatischen Verbb. Betrachtet man die aliphatischen Derivate des Oxythioharnstoffs als Thiocarbamine, die aromatischen Derivate als Imidocarbaminthiolss., so erklären sich die verschiedenen Spaltungsweisen:

I.



II.



Die Eigenschaften der beiden Verbindungsreihen sprechen für diese Auffassung. — Durch Einw. von β-Alkylhydroxylaminen auf Senföle entstehen Dialkyloxythioharnstoffe, welche im Gegensatz zu den Monoalkyloxythioharnstoffen sehr beständig sind.

Äthyloxythioharnstoff, $C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$, entsteht bei Einw. einer äth. Lsg. von wasserfreiem Hydroxylamin auf eine äth. Lsg. von Äthylsenföl, farblose Nadeln, F. 109° (zers.), ll. in W. und A., wl. in Ä. und Bzl., verpufft beim Berühren mit einem heifsen Glasstab. — Läfst man die beiden Prodd. unverdünnt aufeinander einwirken, so entsteht *Äthylharnstoff*, F. 91°, welcher im Gegensatz zu den Angaben von LEUCKARDT (J. pr. Chem. **21**. 10; C. **80**. 201) unl. in CS_2 ist. — Der Äthyloxythio-

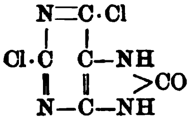
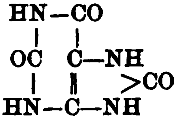
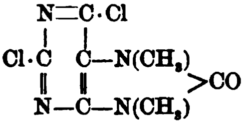
harnstoff zers. sich nach ca. 8 Tagen allmählich, bis er in ein Gemenge von S und Äthylharnstoff verwandelt ist. In wss. Lsg. wird der Körper schneller zersetzt. — *Methyloxythioharnstoff*, $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$, in gleicher Weise wie die Äthylverb. dargestellt, farblose, sechsseitige Tafeln, verpuffen bei 101°, swl. in Ä., ll. in A. und W. Beide Verbb. geben mit Fe_2Cl_6 in wss. Lsg. eine schmutzig violette, in alkoh. Lsg. eine olivgrüne Färbung. — *Allyloxythioharnstoff*, $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$, entsteht bei Einw. der Komponenten erst als Öl, welches beim Umschütteln wieder gel. wird, worauf sich perlmutterglänzende Krystallschuppen ausscheiden, F. 85—120°, ll. in A. und W., wl. in Ä., verpufft beim Berühren mit h. Glasstab, ist sehr viel weniger beständig, als die beiden vorigen Prodd.

s-Diäthyloxythioharnstoff, $C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NOH\cdot C_2H_5$, aus wasserfreiem β-Äthylhydroxylamin u. Äthylsenföl, beide in Ä. gel., dargestellt, monosymmetrische, tafelförmige Krystalle, a : b : c = 2,8676 : 1 : 0,8809, β = 86,5°, F. 81°, ist sehr beständig. Wss. oder alkoh. Lsg. giebt mit Fe_2Cl_6 grüne Färbung. — Ag-Verbindung, $C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\cdot C_2H_5\\ -SAg\\ \diagdown N\cdot C_2H_5\end{smallmatrix} + 3H_2O$, seidenglänzende Nadeln, ziemlich lichtbeständig im trockenen Zustand. — Goldverb., $C_6H_{11}N_2OS\cdot AuCl_3$, farblose Nadeln. — *s-Dimethyloxythioharnstoff*, $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NOH\cdot CH_3$, krystallisiert in zwei Modifikationen, Nadeln u. dicken Krystallen vom gleichen F. 104°, sll. in A., Chlf., h. Bzl., zl. in W. und Ä., die Lsg. wird von Fe_2Cl_6 grün gefärbt. — Ag-Verb., farblose Nadeln. — Merkuriverb., farblose Nadeln und gelbe Prismen. — Goldverb., $C_3H_7N_2OS\cdot AuCl_3$, spaltet beim Lösen in h. W. Goldchlorid ab u. giebt eine in Nadeln krystallisierende Verb., $(C_3H_7N_2O\cdot S)_3AuCl$. — Bei Einw. von Äthyljodid auf die konz. alkoh. Lsg. des Oxythioharnstoffs entsteht eine Verb. von der Formel $C\begin{smallmatrix}\diagup SC_2H_5\\ = N\cdot CH_3\cdot HJ\\ \diagdown NOH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$, ziemlich unbeständige Nadeln.

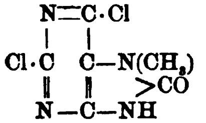
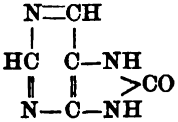
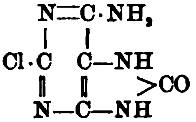
Allyläthyloxythioharnstoff, $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NOH\cdot C_2H_5$, aus β-Äthylhydroxylamin und Allylsenföl erhalten, dünne, vierseitige Tafeln, F. 66—67°, sll. in A., Chlf., h. Bzl., wl. in Ä. — *Allylmethyloxythioharnstoff*, $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NOH\cdot CH_3$, aus β-Methylhydroxylamin und Allylsenföl dargestellt, farblose, monosymmetrische Prismen, a : b = 0,602 64 : 1, F. 54°, sll. in A., Chlf. und h. Bzl., giebt mit Fe_2Cl_6 grüne Färbung. — *Methyläthyloxythioharnstoff*, $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot N\cdot OH\cdot C_2H_5$, aus Äthylhydroxylamin und Methylsenföl, farblose Nadeln, F. 114—116°. — *Allylbenzoxylthioharnstoff*, $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, aus α-Benzylhydroxylamin und Allylsenföl, F. 57—58°, zers. nach einiger Zeit. (Liebig's Ann. **298**. 117—29. 13/10. [14/8.] Stockholm und Würzburg.) Hesse.

Emil Fischer und **Lorenz Ach**, *Über das Oxydichlorpurin.* Die Einw. eines Gemisches von $POCl_3$ u. PCl_5 auf Methylharnsäuren hatte E. Fischer früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 328. 1776) zu den entsprechenden gechlorten Methylpurinen geführt; wegen der geringen Löslichkeit in $POCl_3$ und der leichten Oxydierbarkeit durch PCl_5 konnte damals die Harnsäure selbst nicht mit gleichem Erfolg derselben Rk. unterworfen werden, jedoch jetzt hat der Ersatz der freien S. durch ihr K-Salz und die Fortlassung des Phosphorpentachlorids zum Ziel geführt. — *8-Oxy-2,6-dichlorpurin* (I.) wurde erhalten, als 1 Teil scharf getrocknetes harnsaures Kalium mit 1,2 Teil $POCl_3$ 6 Stunden auf 160—170° erhitzt und durch 20—30 Minuten langes Kochen des getrockneten Reaktionsprod. mit Salpeters. (D. 1,4) die Verunreinigungen entfernt wurden. Zur weiteren Reinigung wurde das rohe, gelbe, krystallinische Oxydichlorpurin in alkohol. Lsg. in sein NH_4-Salz übergeführt, welches sich in grofsen, ganz schwach gelblichen Blättern abschied. 8-Oxy-2,6-dichlorpurin krystalli-

siert aus A. in kleinen, häufig verwachsenen Prismen, aus W. in schiefen Täfelchen oder spiefsartigen Formen; es beginnt sich bei 350° zu bräunen und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur, ohne zu schm.; l. in ca. 120 Tln. sd. A., 1000 Tln. sd.W.; unzers. l. in konz. Schwefels.; sehr beständig gegen h. konz. Salpeters.; swl. in konz. Salzs.; fast unl. in verdd. Mineralss. Die Alkalisalze sind in W. ll., werden aber aus diesen Lsgg. durch konz. Alkali als feine, biegsame Nädelchen wieder ausgefällt; das Ba-Salz scheidet sich aus W. in schönen, oft büschel- oder sternförmig verwachsenen Nadeln ab. — Erhitzt man das Oxydichlorpurin unter stetigem Umschütteln etwa 7 Stunden mit 50 Tln. konz. HCl auf 120°, so verwandelt es sich in *Harnsäure* (II.). — Die Methylierung läfst sich so leiten, dafs entweder das *7,9-Dimethyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* vom F. 184° (III.; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1780) oder das *7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* vom F. 284° (korr.) (IV.; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 330) erhalten wurde. Letzteres bildet sich beim Methylieren in wss.-alkal. Lsg. bei etwa 0° und wurde durch Überführung in 7-Methylharnsäure

I.

II.

III.


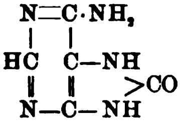
mit Sicherheit identifiziert. — Reduziert man 8-Oxy-2,6-dichlorpurin mit HJ (D. 1,96) + PH_4J, so erhält man das dem Hypoxanthin (= 6-Oxypurin) isomere *8-Oxypurin* (V.) in fast quantitativer Ausbeute. Äufserst feine, biegsame Nädelchen aus W.; F. ca. 317° (korr.), bei noch höherer Temperatur in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar; l. in 12 Tln. h. W.; zl. auch in k. W., schwerer in A., l. in Alkalien und Ammoniak; zerlegt langsam $CaCO_3$. — Jodhydrat. Farblose Prismen aus W.; sll. in h. W.; noch löslicher sind Chlorhydrat und Sulfat. — Nitrat. Büschelförmig verwachsene Spiefse aus W.; wl. in k. W. — Pt-Salz. Ziemlich derbe, gelbrote

IV.

V.

VI.


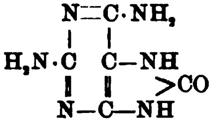
Krystalle. — Au-Salz. Feine, gelbe Blättchen; ll. in verd. HCl. — Ag-Salz. Sternförmig verwachsene Nädelchen aus verd. HNO_3. — Im 8-Oxy-2,6-dichlorpurin werden bei 150° durch wss. NH_3 beide Cl-Atome, durch alkohol. nur das in 6 befindliche ausgetauscht. — *6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin* (VI.). Verfilzte Nädelchen aus W.; verkohlt oberhalb 360°, ohne zu schm.; swl. in h. W., A.; ll. in verd. Alkali; aus dieser Lsg. scheidet konz. Lauge das Na-Salz in feinen, verfilzten Nädelchen ab. Ag-Salz. Amorph; zers. sich leicht. — Ba-Salz. Lange Nadeln. — Chlorhydrat. Nadeln. — Sulfat. Oft büschelförmig verwachsene Nadeln; zwl. in verd. H_2SO_4. — Salpeters. (D. 1,4) zerstört beim Erwärmen die Verb. ziemlich rasch. — *6-Amino-8-oxypurin* (VII.), durch Reduktion von VI. mit konz. HJ + PH_4J erhalten, ist dem Guanin (= 2-Amino-6-oxypurin) isomer. Mikroskopische Nädelchen aus W.; zers. beim Erhitzen, ohne zu schm.; l. in etwa 500 Tln. sd. W. oder in 70 Tln. 10%ig. Schwefels.; aus letzterer Lsg. fällt das Sulfat in schiefen, vierseitigen, wasserfreien Platten aus, die von W. zerlegt werden. — Nitrat. Meist sternförmig verwachsene Nadeln aus verd. HNO_3. — Hydrochlorat, Pt- u. Au-Salz, sind in verd. HCl ll. — Überschüssige ammoniakalische Ag-Lsg. wird durch die Base in gelinder Wärme

stark reduziert. — *2,6-Diamino-8-oxypurin* (VIII.), aus dem Oxydichlorpurin und wss. NH_3 bei 150° erhalten. Lange, 1 Mol. H_2O haltende Nadeln aus W.; verkohlt oberhalb 300°; l. in ca. 150 Tln. h. W. — Chlorhydrat. Nadeln; in W. viel leichter l., als in verd. HCl. — Sulfat. Nädelchen; auch in h. W. zwl. — Das in W. zwl. Nitrat wird beim Kochen mit verd. HNO_3 zerstört. — Pt-Salz. Gelbrote Blättchen, die häufig gezackt oder schwertförmig aussehen. — *6,8-Dioxypurin* (IX.), aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch $NaNO_2$ + HCl bei ca. 40° dargestellt, ist dem Xanthin (= 2,6-Dioxypurin) isomer, von welchem es sich durch geringe Widerstandsfähigkeit gegen konz. Salpeters. und ferner dadurch unterscheidet, dafs es bei der Oxydation

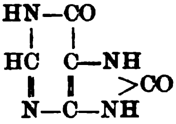
VII.



VIII.



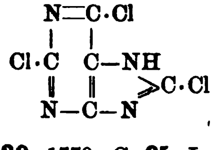
IX.



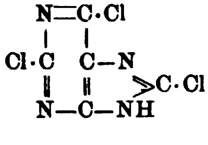
mit $KClO_3$ + HCl kein Alloxan liefert. Glänzende, schmale, an den Enden gezackte Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches erst bei 150° vollständig entweicht; zers. oberhalb 400°, ohne zu schm.; l. in ca. 270 Tln. h. W.; ll. in Alkalien, NH_3. — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt $AgNO_3$ ein farbloses, amorphes Ag-Salz, das sich beim Erwärmen schwärzt. — Ba-Salz. Sehr feine, meist büschel- oder sternförmig verwachsene Nädelchen. — Bei der Methylierung in wss.-alkal. Lsg. entsteht das Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1852 (C. **97**. II. 750) beschriebene *1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxypurin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2208—19. 25/10. [11/10.*] Berlin. Waldhof bei Mannheim.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über das Trichlorpurin*. Das im voranstehenden Ref. beschriebene *8-Oxy-2,6-dichlorpurin* läfst sich, 4 Stunden unter beständigem Umschütteln mit der 70-fachen Menge $POCl_3$ auf 150—155° erhitzt, in *Trichlorpurin* umwandeln. Eine Entscheidung zwischen den beiden für letztgenannte Verb. in Betracht kommenden Formeln I. u. II. war nicht zu treffen; da bei der Methylierung nebeneinander 7- u. 9-Methyltrichlorpurin (III. u. IV.) entstehen, ist die Verb. anscheinend tautomer, denn eine einheitliche Substanz mufs sie darstellen, da es nicht gelang, unter ihren Derivaten isomere Formen zu isolieren. Der hier in Betracht kommende Fall erinnert an die von v. PECHMANN bei den Amidinen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**.

I.



II.

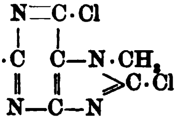


869. 2362; **30**. 1779; C. **95**. I. 1134; II. 1077; **97**. II. 484) gemachten Erfahrungen, und in der That liegt ja auch in dem Fünfringe des Purinkernes der Amidinrest $-C\langle^{N-}_{NH-}$ vor. — In dieser und der folgenden Abhandlung benutzt Vf. aus Bequemlichkeitsgründen jedoch durchgängig Formel I.

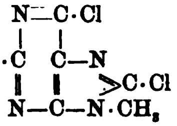
Trichlorpurin. Grofse Blätter aus W.; enthält 5 Mol. Krystallwasser, die bei 110° abgegeben werden; die trockene Substanz sintert gegen 180° u. schm. bei 187 bis 189° (korr.); l. in ca. 70 Tln. h. W.; sll. in w. A., Aceton; weniger l. in A., $CHCl_3$, Bzl.; fast unl. in PAe. — Die wss. Lsg. der Substanz besitzt stark saure Eigenschaften und zers. in der Hitze leicht Carbonate. — Die Alkalisalze sind in

W. ll., in konz. Laugen zwl. — NH_4-Salz. Lange, meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln. — Ka-Salz. Nadeln. — Ca- und Ba-Salz sind in W. ebenfalls ll. — Die Zn- und Ag-Salze, körnige, bezw. amorphe Ndd., sind in viel w. NH_3 l. — Erhitzt man das Trichlorpurin mit der 30-fachen Menge 20%iger HCl oder auch HNO_3 zum Sieden, so verwandelt es sich in 8-Oxy-2,6-dichlorpurin zurück.

III.



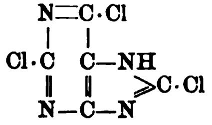
IV.



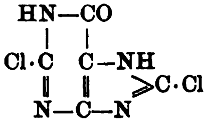
Die Methylierung, in wss.-alkal. Lsg. bei 60—70° ausgeführt, ergab, wie schon erwähnt, ein Gemisch von 7- und *9-Methyltrichlorpurin* (III. und IV.), welche durch Umwandlung in die betreffenden Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurine, bezw. in 7- und *9-Methylharnsäure* identifiziert wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2220—25. 25/10. [11/10.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins.* Während in methylierten Trichlorpurinen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1846; C. **97**. II. 750) das in Stellung 8 befindliche Cl-Atom bei der Einw. von Basen mit Leichtigkeit verdrängt wird, zeichnet es sich im Trichlorpurin selbst (vergl. das voranstehende Ref.) durch eine besonders starke Haftenergie aus. Bei der Einw. von Basen lassen sich dagegen die in 2 u. 6 befindlichen Cl-Atome leicht durch O oder NH_2 ersetzen, und zwar wird das Cl in 6 allgemein zuerst entfernt. Substituiert man alsdann das Cl in 8 durch H, so gelangt man, meist mit grofser Leichtigkeit, zu den verschiedenartigsten Substanzen aus der Xanthinreihe. — Verwandlung des Trichlorpurins in Hypoxanthin. Erwärmt man *Trichlorpurin* (I.) drei Stunden mit 3 Mol. Normal-KOH unter Beschränkung des Luftzutrittes auf 100°, so erhält man, nach Zusatz von HCl, das *6-Oxy-2,8-dichlorpurin* (*Dichlorhypoxanthin*) (II.). Farblose, hübsche Nadeln aus W.; bräunt sich oberhalb 350°; l. in ca. 100 Tln. sd. W.; diese Lsg. reagiert sauer und zers. Carbonate; leichter l. in A.; zwl. in k. HCl; wird beim Kochen mit Salpeters. (D. 1,4) allmählich oxydiert; der Abdampfrückstand giebt die Murexidfärbung: —NH_4-Salz. In W. ll.; wird beim Einkochen nur

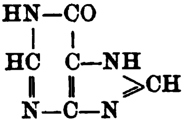
I.



II.



III.

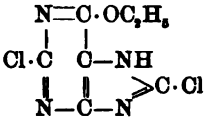


schwer zerlegt. — K-Salz. Feine Nadeln. — Ba-Salz. Feine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Ag-Salz. Farbloser, amorpher Nd.; wl. in NH_3. — Bei der Reduktion von II. mit rauchender HJ + PH_4J wurde leicht das *Hypoxanthin* (III.) selbst erhalten. Farbloses, krystallinisches Pulver aus W.; l. in 69,5 Tln. sd. W., in 1415 Tln. Wasser von 19°, in 1370 Tln. Wasser von 23°; giebt in ammoniakalischer Lsg. mit $AgNO_3$ einen farblosen, amorphen Nd., ist in schwefels. Fl. recht beständig gegen $KMnO_4$, zeigt nach der Reduktion mit Zn + HCl auf Zusatz von NaOH Rotfärbung. Zur weiteren Identifizierung der künstlichen und natürlichen Hypoxanthine, wurde das Dichlorhypoxanthin (II.) auf nassem Wege bei 80° in *Dimethyldichlorhypoxanthin*, $C_7H_6N_4Cl_2O$, übergeführt. Das erhaltene Prod. (farblose Nadeln aus A. oder W.; F. (korr.) 252—263°; l. in ca. 250 Tln. sd. W. oder verdd. Alkalien;

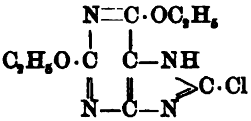
leichter l. in h. A., w. $CHCl_3$) ist, ebenso wie Trichlorpurin, wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Isomeren (1,7- u. 1,9-Dimethylprod.). — Liefert, bei Zimmertemperatur mit rauch. HJ + PH_4J reduziert ein wahrscheinlich auch nicht einheitliches Dimethylhypoxanthin, welches aber, wie sich durch das charakteristische NaJ-Doppelsalz, $C_7H_8N_4O \cdot NaJ + 3H_2O$, nachweisen ließ, große Mengen des KRÜGER'schen *Dimethylhypoxanthins* aus Adenin (Ztschr. physiol. Ch. **18**. 436; C. **94**. I. 286) enthielt. Die aus dem NaJ-Salz in Freiheit gesetzte Base schm. (korr.) bei 251—253°, ebenso wie das KRÜGER'sche und ein aus natürlichem Hypoxanthin (aus Fleischextrakt) dargestelltes Dimethylprod.

Synthese des Xanthins. Trichlorpurin (I.) setzt sich mit Na-Äthylat bei Zimmertemperatur innerhalb 3 Stdn. in *6-Äthoxy-2,8-dichlorpurin* (IV.) um. Lange, sehr biegsame, verfilzte Nadeln aus Bzl.; sintert gegen 190°, schm. unter Zers. bei 203—204° (korr.); sll. in h. A., Aceton; swl. in sd. W. Liefert bei der Reduktion mit HJ *Hypoxanthin*. — *2,6-Diäthoxy-8-chlorpurin* (V.), aus Trichlorpurin und Na-Äthylat beim dreistündigen Erhitzen im Rohr auf 100°; verfilzte Nadeln aus ca. 16 Tln. sd. Aceton; sintert gegen 190° und schm. gegen 209° (korr.), unscharf und unter Gasentw.; lösl. in ca. 1000 Tln. sd. W.; sll. in w. A., Alkalien, NH_3, Barytwasser; swl. in Bzl. — Geht, mit konz. HJ + PH_4J reduziert, in *Xanthin* (VI.) über.

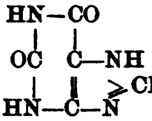
IV.



V.

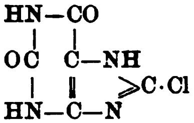


VI.

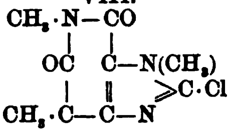


Das so gewonnene künstliche Prod. gab alle Rkk. der natürlichen Base. [Bei dieser Gelegenheit, Seite 2236 des Originals, teilt Vf. einiges zur Geschichte der Murexidrk. mit u. giebt Anleitung zur vorteilhaften Ausführung derselben.] — *Chlorxanthin* (VII.) (*2,6-Dioxy-8-chlorpurin*), durch halbstündiges Erwärmen von V. mit rauch. HCl auf dem Wasserbade gewonnen; undeutlich krystallinisches Pulver; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm.; swl. in h. W., A., Eg.; leicht und unzers. in konz. Schwefels. l.; aus der Lsg. in viel konz. HCl scheiden sich spieß- oder keulenartig aussehende Krystalle (eines Hydrochlorates?) ab. — K-Salz. Biegsame, oft kugelförmig verwachsene Nadeln; sehr wl. in W. — NH_4-Salz. Scheinbar rechtwinklige Tafeln; in W. noch viel schwerer l. — Ag-Salz. Amorpher Nd., der in sich in Ggw. von überschüssigem $AgNO_3$ beim Kochen leicht schwärzt. Durch Einw. von $KClO_3$ + HCl entsteht Alloxan, von HJ Xanthin. Beim Methylieren in alkal. Lsg. wird *Chlorcaffeïn* (VIII.) erhalten, neben einem in k., ganz verd. NaOH l. Prod., das aus W. in feinen Nadeln vom F. gegen 300° herauskam.

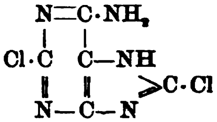
VII.



VIII.



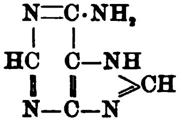
IX.



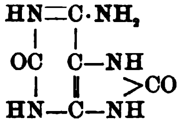
Synthese des Adenins. Trichlorpurin liefert beim 6-stündigen Erhitzen mit bei Zimmertemperatur gesättigtem wss. NH_3 auf 100° *6-Amino-2,8-dichlorpurin* (*Dichloradenin*) (IX). Kleine, meist sternförmig vereinte Nadeln aus A.; färbt sich oberhalb 300° allmählich braun; l. in mehr, als 2000 Tln. sd. W., in ca. 200 Tln. sd. A., schwieriger in Aceton; nur schwach basisch. — Nitrat. Sterne oder Büschel aus feinen Nadeln. — Die Alkalisalze (Nadeln) sind in W. sll., in Laugen wl. Das

Zn-Salz ist krystallinisch, das Ag-Salz ein weifser, amorpher Nd., der in der Hitze beständig ist und sich in NH_3 schwer löst. — Das *Adenin* (X.) entsteht glatt durch Reduktion seiner Dichlorverb. mit HJ (D. 1,96) + PH_4J. Das künstliche Adenin (F. 360—365°) zeigte alle von Kossel (Ztschr. physiol. Ch. **12**. 252; C. **88**. 182) u. von Krüger (Ztschr. physiol. Ch. **16**. 164; C. **92**. I. 89) angegebenen Eigenschaften. — Jodhydrat, $C_5H_5N_5 \cdot 2HJ$. Grofse, farblose Prismen aus HJ, die durch W. zerlegt werden. — Bei der Einw. von rauch. Salzs. lassen sich die beiden Cl-Atome in IX. nacheinander durch O ersetzen; beim einstündigen Erhitzen mit 36°/₀iger S. auf 100° oder besser beim ³/₄-stündigen Kochen mit der 20-fachen Menge 20°/₀iger HCl unter Rückflufs wird zunächst das Cl in 2 unter B. von (nicht in reinem Zustande isoliertem) *6-Amino-2-oxy-8-chlorpurin* herausgenommen, welches bei der Red. mit HJ *6-Amino-2-oxypurin* (s. u.), beim Erhitzen mit konz. HCl auf 120° *6-Amino-2,8-dioxypurin* (XI.) ergiebt. Letztere Verb., die auch bei längerem Erhitzen mit rauch. Salzs. auf 120 bis 125° aus 6-Amino-2,8-dichlorpurin entsteht, ist dem Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 570 (C. **97**. I. 749) beschriebenen 2-Amino-6,8-dioxypurin isomer, unterscheidet sich

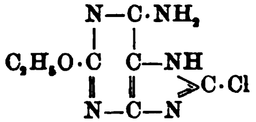
X.



XI.

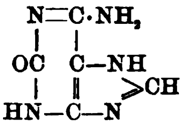


XII.

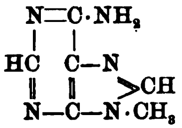


jedoch von diesem durch viel gröfsere Löslichkeit in w. NH_3 und dadurch, dafs es bei Einw. von Cl kein Guanidin liefert. Die Verb. XI. scheidet sich beim Einkochen ihrer Lsg. in Ammoniak als farbloses, krystallinisches Pulver, selten in Form mkr. vierseitiger Blättchen aus; verkohlt oberhalb 360°, ohne zu schm.; swl. in h. W., zll. in verdd. Alkalien. — Barytsalz: Farblose, in W. fast unlösl. Nadeln. — Ag-Salz. Amorpher Nd., der sich beim Erhitzen schwärzt. — Chlorhydrat. Ziemlich derbe Prismen. — Sulfat. Undeutliche, zwl. Krystalle. — *6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin* (XII.) entsteht bei dreistündiger Einw. von Na-Äthylat auf 6-Amino-2,8-dichlorpurin bei 130°. Kleine, kugel- oder fächerförmig vereinte Nadeln aus A.; verfärbt sich oberhalb 250° und sintert zwischen 275—280° (korr.). — *6-Amino-2-oxypurin* (XIII.), aus XII. durch Reduktion mit HJ + PH_4J erhalten; farblose, nicht deutlich krystallinische M.; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm.; swl. in h. W.; fast unl. in A.; aus der ammoniakal. Lsg. der Substanz fällt $AgNO_3$ einen weifsen, amorphen

XIII.



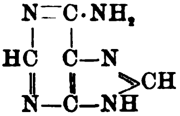
XIV.



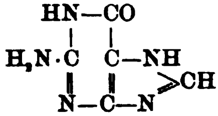
Nd., der sich, nur wenn überschüssiges Ag-Salz vorhanden ist, beim Kochen gelb u. dann allmählich dunkel färbt, jedoch viel langsamer und schwächer, als bei dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin. — Chlorhydrat. Kleine Nadeln oder Prismen, die häufig sternförmig vereinigt sind. — Jodhydrat. Farblose Prismen. — Sulfat. $(C_5H_5N_5O)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Glänzende, schief abgeschnittene Prismen aus 10°/₀iger Schwefels.; giebt bei 120° das Krystallwasser nicht ab. — Das 6-Amino-2-oxypurin ist nur eine schwache Base, da seine Salze durch W. zerlegt werden; bei der Einw. von Cl entsteht kein Guanidin. In ihrem Aussehen ist die Substanz dem Guanidin täuschend ähnlich; bei der Methylierung liefert sie als Hauptprod. das *9-Methyladenin* (XIV.) (s. u.), während sich das isomere 7-Methylderivat nicht mit Sicherheit nachweisen

liefs. Dieses Ergebnis würde, wäre nicht allgemein der Verlauf von Methylierungen für die Entscheidung von Konstitutionsfragen zu unsicher, stark für die isomere Formel XV. des Adenins sprechen, doch giebt Vf. auf S. 2248 des Originals ausführlich die Gründe an, die ihm zum Festhalten an der in X. gegebenen Konstitutionsformel für Adenin, bezw. zur Gleichstellung von X. mit XV. veranlassen. — Beim zweistündigen Erhitzen mit CH_3J auf 70° liefert das Dichloradenin (gelöst in 1 Mol. Normal-KOH) eine Verb. $C_6H_5N_5Cl_2$, die also die Zus. eines *Monomethyldichloradenins* hat, jedoch wahrscheinlich ein Gemisch ist der 7- und 9-Methylprodd., da diese Substanzen, in reinem Zustande auf anderen Wegen erhalten, in ihren Eigenschaften von der vorliegenden Verbindung, die wie folgt beschrieben wird, abweichen: Lange, schmale, schief abgeschnittene Blättchen aus W., die makroskopisch wie Nadeln aussehen; F. ca. 253° (korr.) unter Zers.; l. in 50 Tln. h. A., schwieriger in W.; unl. in

XV.



XVI.



Alkalien. — Aurochlorat. Feine, gelbe, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln aus HCl. — *9-Methyladenin* (XIV.) entsteht, neben einem in der Mutterlauge verbleibenden, leichter l. Prod. (7-Methyladenin?) bei der Reduktion der vorhergehenden Substanz mit HJ + PH_4J. Die Verb. erwies sich als identisch mit einem von Krüger (Ztschr. physiol. Ch. **18**. 434; C. **94**. I. 286) durch Methylierung von Adenin gewonnenen Methyladenin und zeigte folgende Eigenschaften: Grofse, schön ausgebildete, schief abgeschnittene Prismen aus W.; F. (korr.) 308—310°; lösl. in nahezu 14 Tln. h. W., viel schwerer in A., k. W.; bei der Spaltung mit SS. wurden Methylamin und Glykokoll nachgewiesen.

Synthese des Guanins. Dichlorhypoxanthin (II.) wurde durch fünfstündiges Erhitzen mit alkohol. NH_3 auf 150° in das nicht isolierte Chlorguanin umgewandelt u. dieses durch HJ + PH_4J zu *Guanin* (XVI.) reduziert, welches durch seine Salze, speziell das Sulfat $(C_5H_5N_5O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, sowie durch Überführung in Xanthin (VI.) und Guanidin, $HN:C(NH_2)_2$, identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2226—53. 25/10. [11/10.*] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Hugo Schiff, *Über Furfurobenzidin.* Anläfslich der vor kurzem erschienenen Publikation von Ehrhardt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2012; C. **97**. II. 734) über die Kondensation von Furfurol mit Diaminen erinnert Vf. an seine früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 830. 1694; Liebig's Ann. **201**. 355; **239**. 349; L'Orosi **13**. 1; C. **78**. 456. 709; **80**. 325; **87**. 904. 1108; **90**. I. 941) und weist den von Ehrhardt gezogenen Schlufs: „H. Schiff hat die reine Furfurolverb. aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt etc." durch Hinweis auf Liebig's Ann. **201**. 361 mit Entschiedenheit zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2302—3. 25/10. [12/10.].) Stelzner.

W. Autenrieth, *Über die „Phosphorylierung" der Phenole.* Ähnlich, wie das Benzoylchlorid zum Nachweis von Basen, läfst sich das *Phosphoroxychlorid* zur Charakterisierung von Phenolen verwenden. Löst man das Phenol in 10%ig. NaOH auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und guter Kühlung etwas mehr, als die berechnete Menge $POCl_3$ in kleinen Portionen oder event. tropfenweise zu, während man dafür sorgt, dafs die Fl. stets stark alkal. bleibt, so ergiebt die *„Phosphorylierung"* allgemein zwei leicht fafsbare Derivate der Phosphors.: die neutralen Phosphorsäureester, $PO \cdot (O \cdot R)_3$, und das Na-Salz einer disubstituierten Phosphorsäure

$PO(OR)_2 \cdot ONa$, erstere als Hauptprodukt. Das sich meist als ölige oder krümelige, jedoch bald völlig fest werdende M. ausscheidende neutrale Phosphat wird in Ä. aufgenommen und aus der Fl. die disubstituierte Phosphors. mittels verd. HCl abgeschieden. Auch die Reinigung der gewöhnlich in sehr guter, oft in quantitativer Ausbeute erhaltenen Prodd. bietet keine Schwierigkeiten; durch Einw. von 1 Mol. alkoh. KOH lassen sich die neutralen Phosphorsäureester in die Na-Salze der disubstituierten Phosphorss. überführen.

So wurden erhalten, bez. neu dargestellt: *Triphenylphosphat*, $PO(OC_6H_5)_3$, F. 48 bis 50°. — *Diphenylphosphorsäure*, $PO(O \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 61—62°; l. in 35 Tln. W. von mittlerer Temperatur, leichter in h. W. — *Tri-p-kresylphosphat*, $PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, Nadeln aus A., F. 77—78°. — *Di-p-kresylphosphorsäureamid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot NH_2$, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 146°; zll. in A., Ä., $CHCl_3$; fast unl. in W. — *Tri-p-chlorphenylphosphat*, $PO(O \cdot C_6H_4Cl)_3$, glänzende Nadeln aus A., F. 99—100°; zll. in Ä., $CHCl_3$, h. A.; unl. in W. — *Di-p-chlorphenylphosphorsäure*, $(C_6H_4Cl \cdot O)_2 \cdot PO \cdot OH$, glänzende Nadeln oder Blättchen, F. 126—127°; zll. in A., Ä., $CHCl_3$, h. W. — Na-Salz, $C_{12}H_8Cl_2PO_4 \cdot Na$, perlmutterglänzende Blättchen; zwl. in k. W.; ll. in A. — *Di-p-chlorphenylphosphorsäureamid*, $(C_6H_4Cl \cdot O)_2 \cdot PO \cdot NH_2$, glänzende Blättchen aus A., F. 152°; zll. in Ä., $CHCl_3$, h. A.; fast unl. in W. — *Tri-β-naphtylphosphat*, $PO(O \cdot C_{10}H_7)_3$, glänzende Nadeln aus A., F. 111°. — *Di-β-naphtylphosphorsäure*, $(C_{10}H_7 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot OH$, Prismen aus $CHCl_3$, F. 147—148°; zers. bei 180—200° unter Abspaltung von β-Naphtol; zll. in A., $CHCl_3$, h. W.; wl. in Ä.; l. in 2500 Tln. W. von 15°. — Das Na-Salz krystallisiert aus W. in glänzenden Blättchen; swl. in k. W., fast unl. in NaOH. — *Di-β-naphtylphosphorsäureamid*, $(C_{10}H_7 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot NH_2$, glänzende, leichte Blättchen aus Weingeist, F. 215°; ll. in Ä., $CHCl_3$, h. A.; fast unl. in W. — *Tri-1-chlor-2-naphtylphosphat*, $PO \cdot (O \cdot C_{10}H_6Cl)_3$, aus 1-Chlor-β-naphtol vom F. 70°, welches von CLEVE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 895; C. **88**. 548) u. ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3384; C. **89**. I. 321) durch Chlorieren von β-Naphtol, vom Vf. durch Einw. von PCl_5 auf β-Naphtolmethyläther und Spalten des so erhaltenen Äthers mit Salzsäure dargestellt wurde. Nädelchen aus viel A., F. 152°; leicht lösl. in $CHCl_3$; zwl. in A., Ä.; unl. in W. — *Di-1-chlor-2-naphtylphosphorsäure*, $(ClC_{10}H_6 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot OH$, Nadeln aus A. + verd. HCl, F. 251°; wl. in k. A., Ä., $CHCl_3$, sd. W. — *Tri-α-naphtylphosphat*, $PO \cdot (O \cdot C_{10}H_7)_3$, glänzende Nadeln aus viel A., F. 145°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2369—81. 25/10. [11/10.*] Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Über einen ungeformten Eiweifskörper, welcher der untergärigen Bierhefe beigemengt ist, und dessen Beziehung zu dem sogenannten gelatinösen Netzwerk, welches beim Eintrocknen der Bierhefe entsteht, nebst einigen Beobachtungen über Netzbildung in der Kahmhaut.* (Forts. v. S. 869.) Aus den Beobachtungen ergiebt sich, dafs neben den geformten Eiweifsausscheidungen (Glutinkörperchen, braune Klümpchen, Häutchen etc.) u. anderen schleimigen Körpern, unter denen sich sicher Gummi befindet, der Bierhefe im Bottich ein Eiweifskörper, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, beigemischt ist, der sich in stark aufgequollenem Zustand befindet. Die Hefezellen sind in diese schleimigen Substanzen eingebettet und verteilt. Die Beimengungen werden auf die bei der Analyse der Hefe erhaltenen Resultate einen Einflufs ausüben, denn sie lassen sich durch Abschlämmen nur sehr langsam u. ihre letzten Anteile sehr schwierig entfernen. Dann aber werden, abgesehen davon, dafs durch die inzwischen stattfindende Selbstgärung der Hefe eine Verschiebung des gegenseitigen Mengenverhältnisses der N-freien u. N-haltigen Bestand-

teile zu Gunsten der letzteren stattfindet, durch die langandauernde Behandlung mit W. jedenfalls den Hefezellen selbst Substanzen entzogen. Hieraus ergiebt sich, wie weit unsere Analysen davon entfernt sind, ein zutreffendes Bild von der elementaren Zus. normaler Bierhefezellen an und für sich zu geben. — Die vorliegenden Unterss. liefern noch einen Beitrag dazu, auf wie unsicheren Grundlagen sich die bereits aufgegebene Anschauung über die Anreicherung der Hefe mit N-haltigen Substanzen u. die hierdurch herbeigeführte Abnahme der Gärkraft aufbaute.

Die der Bierhefe in verhältnismäfsig grofser Menge beigemischten schleimigen Substanzen sind von Einflufs auf die physikalische Beschaffenheit derselben, auf die Art der Ablagerung und dergl. m. So z. B. ist die Prefsfähigkeit der Bierhefe in gewissem Grade von der Ggw. dieser Beimengungen abhängig. Es erklären sich durch letztere auch manche Erscheinungen der Bierhefe gegenüber Desinfektionsmitteln, z. B. Borax. Letzteres verdickt Pflanzenschleime, Lsgg. arabischen Gummis etc. zur Gallerte; gerade in dem Verhalten der ungewaschenen Bierhefe (Z. ges. Brauw. **1893**. 181; C. **93**. II. 60) zu Boraxlsgg. liegt ein indirekter Beweis, dafs der Hefe solche schleimige Körper in gröfserer Menge beigemischt sind. Sowohl die Würze, wie Bier enthalten in gleicher Weise, wie die Hefe, neben gummiartigen Körpern Eiweifs in sehr stark aufgequollenem Zustande; wahrscheinlich übt dasselbe mit dem Gummi auf die Viskosität der Würze, bezw. des Bieres und auf die Vollmundigkeit einen Einflufs aus. Es ist möglich, dafs sich die Herkunft der ungeformten Eiweifskörper aus der Würze herleitet. In zweiter Linie kommen als Quelle des erwähnten Eiweifskörpers die Zellen selbst in Betracht. Der Vf. hat sich im Anschlufs an die Unterss. Pasteur's u. Nägeli's durch Verss. davon überzeugt, dafs die Hefe durch Ä. ausfällbare Eiweifskörper in die Nährlsg. ausscheidet.

Vf. geht dann zu den Beobachtungen Hansen's über die B. einer der Zoogloea der Bakterien ähnlichen Masse bei der Hefe über, die nach den Unterss. Nencki's Mycoproteïn sein soll.

Hansen beobachtete ein gelatinöses Netzwerk bei den Saccharomyceten schon 1885, das aber von demjenigen der eingetrockneten Hefe verschieden ist. Letzteres zeigt alle Eiweifsrkk., speichert Methylviolett auf, färbt sich mit Jod gelb bis gelbbraun, mit Millon's Reagens braunrot bis ziegelrot, wird bei der Raspail'schen Rk. rosarot, mit Vanillin und H_2SO_4 amethystfarben, mit Anisaldehyd und H_2SO_4 rosarot. Der Eiweifskörper ist der Hauptbestandteil des Netzwerkes. Vf. geht auf die Präparation des Netzwerkes im Folgenden näher ein u. zeigt die Netzbildung bei Hefen, welche mit Ä. behandelt waren, und die mit W. gewaschen worden u. keine Zusätze erhalten hatten. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **20**. 499—502. 512—15. 523 bis 525. Wiss. Stat. f. Brauerei. München.) Proskauer.

Th. Kosutany, *Ändert sich das Volum einer Flüssigkeit infolge der alkoholischen Gärung?* Die vom Vf. über diesen Punkt angestellten Unterss. und Erwägungen führen ihn zu folgenden Resultaten: 1. Das Volum der zuckerhaltigen Fl. verändert sich infolge der Gärung so gut wie gar nicht, welche Thatsache zu der Annahme zwingt, dafs 2. das Volum des gebildeten A. mit dem Volum des vergorenen Zuckers gleich sein mufs. — 3. Obwohl bezüglich des D. der flüssigen CO_2 keine exakten Bestimmungen vorliegen, können wir mit grofser Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs das Volum der bei der Gärung entstehenden CO_2, flüssig gedacht, dasselbe Volum einnimmt, wie der verschwundene Zucker und der neugebildete Weingeist, nämlich: 1 Volum Zucker = 1 Volum A.; 1 Volum Zucker = 1 Volum flüssige CO_2. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 173—83. Ungar.-Altenburg.) Haefcke.

H. Mittelmeier, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Diastase auf die Stärke.* Die Arbeit behandelt einige Beobachtungen, welche die ersten Phasen der Hydrolyse der Stärke durch die Diastase betreffen, und sucht, in den Prodd. der

Verzuckerung die Existenz eines Isomeren der Maltose zu beweisen. Zunächst werden die über die Isomaltose ausgeführten Unterss. und herrschenden Ansichten erläutert. Vf. kommt schliefslich auf Grund eigener Unterss. zu der Hypothese, dafs die Stärke sich bei der Verzuckerung zunächst in 2 Mol. Amylodextrin zersetzt. Diese beiden Moleküle sind chemisch verschieden, u. sie geben jedes verschiedene Derivate. Aufserdem ist das eine weit empfindlicher gegen die Einw. der Diastase, als das andere. Während das eine nur so weit gekommen ist, ein sich rot färbendes Dextrin zu bilden, hat das andere alle Zwischenphasen vom Amylodextrin bis zum Zucker durchlaufen. Diese Hypothese läfst die gleichzeitige Ggw. von Zucker und Dextrin in einem Molekülkomplex begreiflich erscheinen. Vf. hat im Laufe seiner Unterss. die B. gallertartiger Osazone konstatieren können und ein Osazon isoliert, welches anscheinend einem Isomeren der Maltose entsprach. (Mitt. der Öst. Vers.-Stat. f. Brau- und Malzerei 7; Mon. scient. [4] **11.** II. 775—76.) HAEFCKE.

E. Boullanger, *Einwirkung der Bierhefe auf die Milch.* Die seit LINDNER's Unterss. bekannte Verflüssigung von Nährgelatine durch Bierhefen kommt nach Vf. nicht allen Arten derselben im gleichen Mafse zu. Die Hefe Frohberg verflüssigte Gelatine nach zwei Monaten, dagegen diejenige von Neunkirchen u. Löwenbräu erst nach sechs Monaten. Ferner verhalten sich diese Hefen auch nicht gleichmäfsig in Milch, die einen greifen stärker das Carmin an, als die Laktose, andere wirken umgekehrt. Die bei der Einw. auf Caseïn sich vollziehenden Vorgänge, das Koagulieren und Wiederauflösen mit Hilfe eines der Casease ähnlichen Enzyms sind bisher noch nicht näher studiert, weshalb Vf. Hefereinkulturen acht verschiedener Bierhefen in sterilisierte Milch einimpfte, die er fast völlig vorher entfettet hatte. Die Hefen verhielten sich bezüglich ihrer Fähigkeit, Gelatine zu verflüssigen, verschieden. Erst nach drei Monaten konnte man in der Milch vor sich gehende Veränderungen bemerken. Die Hefen Frohberg und Meurant hatten nach sechs Monaten ein Koagulum in der Milch erzeugt, das sich langsam wieder löste und schliefslich eine fast klare Flüssigkeit bildete von der Farbe der Fleischbouillon. Andere Hefen, wie eine solche aus Riga, Brüssel und Weihenstephan, hatten die Milch in eine braungelbe Fl. umgewandelt, in der sich Koagula befanden. Löwenbräu- u. Neunkirchener Hefe hatten nur geringe Änderungen hervorgerufen.

Vf. hat darauf den Milchzucker, das gel. und unl. gebliebene Caseïn und gebildete NH_3 bestimmt und dabei gefunden, dafs die Laktose fast gleichmäfsig von allen Hefen verbraucht war, die langsamer Gelatine verflüssigenden Hefen hatten nach dieser Richtung hin dasselbe, wie die schneller verflüssigenden geleistet. Caseïn gel. war am meisten von der Hefe Frohberg u. Meurant, am wenigsten von Löwenbräu- und Neunkirchener Hefe; das meiste NH_3 hatte die Hefe Meurant erzeugt. Caseïnauflösung und NH_3-B. gehen nicht immer parallel auf- u. absteigend, woraus man schliefsen mufs, dafs die Caseïnzers. durch die Hefen sich nicht gleichmäfsig auf das Mol. erstreckt. Darin ähneln die Hefen also anderen Mikroorganismen, die als „aktive Erzeuger" der Casease anzusehen sind. (Ann. Inst. Pasteur **11.** 720—25.) PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Weitere Beobachtungen über die Oktosporushefe.* (Schlufs v. S. 868.) Die hellbräunlichen Kolonien ergeben sich bei der Aussat als konstant u. erblich asporogen; bei der Aussat der weifsen Kolonien entstehen neben vielen weifsen wieder einige braune, sowie zahlreiche („Mischkolonien"), woraus sich die asporogene Form als konstante Rasse ableiten läfst. Vf. beschreibt ferner die Eigenschaften der asporogenen Rasse, unter denen das Zurücktreten der Trypsinbildung hervorgehoben werden mufs, die bei der ascenbildenden Rasse unter bestimmten Verhältnissen stark ausgebildet ist. Er geht auf die proteolytischen Erscheinungen bei den Alkoholhefen im allgemeinen und bei der Oktosporushefe im speziellen ein. Die

Proteolyse wird durch ein trypsinartiges Enzym hervorgerufen, das sich innerhalb der Zellen zunächst als Vorstufe (Trypsinogen) befindet. Zum Freiwerden des Trypsins daraus gehört das Absterben der Zellen, das hier langsam vor sich gehen mufs. Der durch Einwerfen von Zellen in A. plötzlich getöteten Hefe geht die Trypsinbildung verloren. Am besten findet sie statt, wenn man die Kulturen auf Nährgelatine altern läfst, wobei die Gelatine verflüssigt u. eine neutrale, alkal. oder saure Fl. erhalten wird, aus der sich Trypsinpräparate von beträchtlicher Wirkung darstellen lassen. Solche alte Kulturen erscheinen dem Vf. auch geeignet, um aus Maltosehefen Zymoglucase, aus Laktosehefen Laktase zu bereiten. Die proteolytische Wirkung des Hefetrypsins ist eine sehr begrenzte, d. h. es wird nur wenig des dargebotenen Proteïnkörpers durch eine bestimmte Trypsinmenge zers. Das Trypsin geht dabei verloren. Dieses gilt auch für das Pankreastrypsin und dasjenige gewisser Aspergillusarten. Es fragt sich, ob nicht auch die antienzymatische Wirkung des Blutserums, das Fermi verwendet, auf dieser Erscheinung beruht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3.** II. 518—25. 14/10.) Proskauer.

O. Emmerling, *Die Zersetzung von Fibrin durch Streptokokken.* Feuchtes sterilisiertes Fibrin aus Schweineblut in einer Wasserstoffatmosphäre der Einw. einer virulenten Kultur von Streptokokken bei 40° überlassen, verwandelt sich innerhalb drei Wochen in eine trübe, gelbliche Fl. von schwach alkal. Rk. Weder die durch ein Bakterienfilter getriebene Fl., noch irgend eines der aus derselben isolierten Prodd. zeigt die von Vff. gesuchten giftigen Eigenschaften. Die bakterienfreie Fl. wurde auf die Zersetzungsprodd. des Fibrins verarbeitet und hierbei Tyrosin, Leucin, Bernsteins., Essigs., Propions., Butters. (normale), Caprons., Leim und Pepton, Trimethylamin, Methylamin und ein Kollidin isoliert. Valerians. ist nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden. Das Kollidin, welches isoliert wurde, bildet eine Platindoppelverb., $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, in gelbroten, ll. Krystallen u. ein Pikrat, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 172—175°, und dürfte vielleicht mit dem *α-Kollidin* identisch sein. Das Auftreten dieser Base bei der Zers. des Fibrins ist insofern interessant, als hier keine Fäulnis vorliegt, da Phenole, Oxyss. u. Indol fehlen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1863—68. 27/9. [24/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Fromm.

O. Emmerling, *Chemische und bakteriologische Untersuchung über die Gärung des frischen Grases.* Vf. überläst frisches Gras in einem geschlossenen Gefäfse einer Gärung, wie sie in der Landwirtschaft zur Erzeugung von sogen. Braunheu eingeleitet wird. Die Temperatur steigt dabei um 26°, das während vier Wochen aus dem Heu entwickelte Gasgemisch besteht aus 64% CO_2 und 36% Stickstoff. Aus den mit dem Grase vor und nach der Gärung angestellten Analysen ergiebt sich, dafs die stickstofffreien Extraktstoffe (Kohlehydrate) u. das Proteïn durch die Gärung verringert und die Menge der übrigen Bestandteile demnach relativ vermehrt wird. Cellulose wird durch diese Gärung nicht angegriffen. Eine stechend riechende Substanz, welche bei der Gärung auftritt, vermag Vf. als *Chinon* zu charakterisieren. An die chemische Unters. schliefst sich eine Unters. über die Gärungserreger. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1869—70. 27/9. [24/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Fromm.

G. Pasqualis, *Beziehungen zwischen den antiseptischen Eigenschaften des Holzrauches und der aliphatischen Aldehyde.* Durch Verss. an Bakterien erweist Vf., dafs die antiseptischen Eigenschaften des Holzrauches nicht allein von den aromatischen Bestandteilen, sondern auch von den flüchtigeren Teilen desselben abhängen. Diese antiseptischen Eigenschaften gleichen sehr denen des Formaldehyds (Formelins). Acetaldehyd, Furfurol und Dimethylacetal sind längst als Bestandteile des Holzrauches bekannt. Vf. zeigt mit Hilfe der Rk. von Hehner, dafs Formaldehyd nicht nur im Holzrauch vorkommt, sondern sogar in vorwiegender Menge. Mit Hilfe der Rk. von Schiff wird festgestellt, dafs man aus 100 g Holzspänen verschiedener

Holzsorten ca. 0,5 g Formaldehyd im Rauch enthält. Vf. schlägt daher vor, die zu desinfizierenden Gegenstände, statt sie zu räuchern, lieber dem Dampf oder einem Sprühregen von 0,5%ig. Formaldehydlsg. auszusetzen. Durch besondere Verss. zeigt Vf., dafs auch Acetaldehyd und Dimethylacetal antiseptische Eigenschaften besitzen. (Atti del Istit. Venet. d. science, lettere ed arti [7] **8.** 713—30. 25/4. u. 22/5. Vittorio. Regio. Osservat. Bacolog; Sep. v. Vf.) FROMM.

Marinus Deelemann, *Der Einflufs der Reaktion des Nährbodens auf das Bakterienwachstum.* Der Zusatz von Soda zum Nährboden war für die grofse Mehrzahl der unters. Bakterien vorteilhafter, als der von Ätznatron. Eine kleinere Zahl von Bakterien zeigte gegenüber beiden Alkaliverbb. keinen oder fast keinen Unterschied. Bei den Diphtheriebakterien war das Wachstum bei Ätznatronzusatz in der Regel besser, als bei Sodazusatz. Nur der Milzbrandbacillus gab bei ersterem ausnahmslos ein besseres Wachstum, als bei Sodaverwendung. Eine Alkalisierung der Fleischbrühe mit Natronlauge, wie sie HEIM auf Grund seiner Verss. mit Milzbrand für angezeigt hält, kann demnach nicht für zweckentsprechend gehalten werden. — Ein geringer Alkalizusatz über den durch Lackmus blau angezeigten Neutralpunkt war für die grofse Mehrzahl der Bakterien von Vorteil; nur einige Arten — Bac. pyocyan. u. cyanogenus — gediehen auf neutralem Nährboden besser. Das Wachstumsoptimum lag für gewöhnlich zwischen 0,34—1,7 ccm an Normalnatronlauge und 0,39—1,95 ccm Normalsodalsg. pro 100 Nährboden. Mithin ist der von MAASSEN ausprobierte Zusatz von 0,15% Krystallsoda über den Lackmusblauneutralpunkt, welcher 1,05 ccm Normalnatronlauge pro 100 Nährboden entspricht, für die verschiedenartigsten Bakterien wohl verwendbar. Die Grenze guten Wachstums (in bezug auf beide Alkaliverbb.) lag im allgemeinen zwischen 1,7—3,4 ccm (normaler) Natronlauge und 1,95—3,9 ccm Normalsodalsg. für 100 Nährboden. Ausschliefslich der Diphtheriebacillen reichte dieselbe durchschnittlich nur bis 1 ccm Normalnatronlauge u. 1,17 ccm Normalsodalsg. Bei einer kleinen Anzahl Bakterien — Bac. ruber. Plymouth erythrogenes, Vibrio Miller — liefs sich dagegen die Grenze weiter ziehen, nämlich pro 100 Nährboden bis zu 5,1 ccm Normalnatron- und 5,85 ccm Normalsodalsg. Die unterste Wachstumsgrenze reichte in der Mehrzahl der Fälle am tiefsten auf Gelatine bei Zusatz von Sodalsg. Auch dadurch zeigte sich wieder die Überlegenheit der Sodaalkalisierung über die mit Ätznatron. Einige Bakterienarten — Proteus vulgaris, Vibr. cholerae asiat. u. a. — liefsen bei reichlicher Aussaat sogar bei einem verhältnismäfsig hohen Sodagehalt des Nährbodens noch ein schwaches Wachstum erkennen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13.** 374—402.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Zum „Butteraroma“.* Vf. sieht sich veranlafst, die Ausführungen von CONN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3.** II. Heft 7—8; C. **97.** I. 1245) in einigen Punkten richtig zu stellen, bezw. zu ergänzen. Die Ansichten des Vf.'s decken sich mit denjenigen CONN's über die Entstehung des Butteraromas in vielen Punkten. Wenn es richtig ist, dafs die die Milchsäurebakterien begleitenden übrigen Milchbewohner zum Teil zum Aroma der Butter beitragen, so liegt es nach Vf. doch nahe, dafs man eine Auswahl solcher, mit Ausschlufs der schädlichen Organismen, dem Rahm — nach Entfernung aller Pilze durch Pasteurisierung — wieder zusetzen mufs, um das übliche kräftigere Aroma wieder zu erhalten. Diesem Zwecke sollen die vom Vf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Nr. 50—52; C. **97.** I. 391) vorgeschlagenen Mischkulturen dienen, u. durch sie soll der bisherige Mangel des Aromas an der Reinkulturbutter möglichst beseitigt werden. Seitdem die Reinkulturen sich aber, besonders in Dänemark, bewährt haben, ist es ein vergebliches Bemühen, noch eine Lanze gegen dieselbe brechen zu wollen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3.** II. 497—504. 14/10.) PROSKAUER.

M. Miyoshi, *Studien über Schwefelrasenbildung und die Schwefelbakterien der Thermen von Yumoto bei Nikko.* Den sich aus dem Wasser genannter Thermen abscheidenden Schwefel, der damit in Berührung befindliche Gegenstände überzieht, nennt Vf. „Schwefelrasen". Sie resultieren aus einer Zers. des H_2S des W. und inkrustieren zum Teil auch die Gallertsubstanz einer in dem h. W. vegetierenden Bakterienart. Im schnellfließenden Strome des Thermalwassers fällt der Schwefel in amorphen Körnchen oder unvollkommenen Kryställchen aus, dann sehen die Rasen mehr weifs als gelb aus; im langsam strömenden Wasser setzt sich der Schwefel in gröfseren Krystallen, meist rhombischen Oktaedern ab. In den Gallertmassen ist eine Unmasse sensenförmiger Bakterienzellen stets zu finden; in Yumoto finden sich vier farblose u. fünf rote Schwefelbakterien. Das rote Schwefelbakterium, *Chromatium Weissii*, ist chemotaktisch reizbar, es wird durch verd. Lsgg. von H_2S, NH_4NO_3, KNO_3, NH_4-Phosphat u. a. angelockt, dagegen durch höhere Konzentrationen dieser Verbb., sowie durch die spezifischen Eigenschaften gewisser anderer Stoffe abgeschieden. Als neue Schwefelbakterien nennt Vf. Thiosphaerion violacea, Thiosphaera gelatinosa und Thioderma rubrum. (Reprint. fr. the J. of the College of Sc. Imp. Univ. Tokio **10**. Pt. II. 143—68; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **3**. II. 526—27. Ref. WEHMER.) PROSKAUER.

M. Miyoshi, *Über das massenhafte Vorkommen von Eisenbakterien in den Thermen von Ikao.* In dem genannten Thermalwasser (41—45,5° C.) fand Vf. reichlich Eisenbakterien, unter denen eine Art mit der *Leptothrix ochracea* Kütz. identisch zu sein scheint, u. aus deren Resten die eine der vom Vf. erwähnten Schlammproben wahrscheinlich fast ausschließlich bestand. Andere erwiesen sich von etwas abweichendem Aussehen, hier überwogen gröbere oder feinere Körnchen von Fe_2O_3, welches durch HCl sofort gel. wurde. Das W. enthielt 0,0214 g $Fe(HCO_3)_2$. (Reprint. fr. the J. of the College of Sc. Imp. Univ. Tokio **10**. Pt. II. 139—42; Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. **3**. II. 527. Ref. WEHMER.) PROSKAUER.

Bibliographie.

Andouard, A., Nouveaux Eléments de Pharmacie. 5. édition. Paris 1897. gr. in-8. 1047 pg. av. 232 figures. cart. Mark 16,50.

Aulard, A., Emploi de l'Anhydride sulfureux dans l'Industrie Sucrière. Paris 1897. gr. in-8. IV et 269 pg. av. figures.

Cellarius, Farbenskala zur Ermittelung der Zusammensetzung von Mischfarben, deren Töne und darunter die Grundfarben tragend. 50 Scheiben zu je 16 Nummern, also ca. 800 verschiedene Töne in 2 u. 3 Farben geduckt, Durchmesser 17 cm. Mit 1 Blatt Text in qu. 8. Leipzig 1897. In Schachtel. Mark 30.

Clowes, F., and Coleman, J. B., Quantitative chemical Analysis. 4. edition. London 1897. 8. 608 pag. cloth. Mark 10,50.

Drincourt, E., Cours de Chimie. Paris 1897. 8. VI et 522 pg. av. figures. M. 8,50.

Ehrich, E., Handbuch der Bierbrauerei Auf Grundlage von HABEL, Schule der Bierbrauerei, herausgegeben von C. SCHNEIDER und G. BEHREND. 6. Auflage. Halle 1897. gr. 8. Mit 200 Abbildungen. Mark 10.

Fischer, A., Vorlesungen über Bakterien. Jena 1897. gr. 8. VIII. u. 136 SS. mit 29 Abbildungen. Mark 4.

Fleischmann, W., Lehrbuch der Milchwirtschaft. Zweite, neu bearbeitete Auflage. Bremen 1897. gr. 8. XII u. 483 SS. Mit 2 Tafeln und 83 Abbildungen. M. 10.

Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. Herausgegeben von DEYCKE und ALBERS-SCHÖNBERG. Band I. Heft 1. Hamburg 1897. gr. 8. Mit Abbildungen. Mark 6.
Abonnementspreis für den vollständigen Band (6 Hefte) Mark 30.

Grünwald, F., Herstellung u. Verwendung der Akkumulatoren in Theorie u. Praxis. 2. Auflage. Halle 1897. 8. Mit 83 Abbildungen. Mark 3.

Gil, J., C., Elementos de Analisis quimico-cualitativo-mineral. Barcelona 1897. IV 151 SS. Mark 4,50.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen u. angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang VI: 1896. Braunschweig 1897. gr. 8. XII. und 564 SS. Mark 14.

Johnson, A. F., Analyst's Laboratory Companion. Collection of tables and data of public and general Analysts, Agricultural, Brewers and Works Chemists and Students. 2. editon, enlarged. London 1897. 8. 106 pg. cloth. Mark 5,30.

Krafft, F., Kurzes Lehrbuch der Chemie. Dritte, vermehrte u. verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Anorganische Chemie. Leipzig 1897. gr. 8. Mark 9.

Lefèvre, J., Acétylène. Paris 1897. 8. 400 pag. av. figures. cart. Mark 4,30.

Luanco, J. R. de, La alquimia en Espana. Escritos inéditos, noticias y apuntamientos, que pueden servir para la Historia de los Adeptos Espanoles. Tomo II. Barcelona 1897. 8. 289 pag. Mark 2,50.

Müller, G., Landwirtschaftliche Giftlehre. Berlin 1897. 8. VI und 171 SS. mit 48 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Renzone, R., Elementi di Chimica animale. Napoli 1897. 8. 170 pg. Mark 3,50.

Riiber, C. N., Die quantitative Bestimmung des Trockenextraktes in Bier u. Würze und das Verhältnis derselben zu dem spez. Gewichte. Christiania (Vid.-Selsk. Skrift.) 1897. gr. 8. 82 pg. mit 1 Tabelle. Mark 3.

Robinet, E., Manuel général des Vins. 5. édition, entièrement refondue et augmentée. Partie II: Vins mousseux; Champagnes. Paris 1897. XII. 368. pg. av. figures. Mark 4,50.
Partie I. 1896. av. figures. Mark 4,50.

Sansone, A., Recent Progress in the Industries of Dyeing and Calico Printing. Supplement to „The Printing of Cotton Fabrics" and „Dyeing". Volume III. Manchester 1897. 8. 116 pg. with 40 plates. cloth. Mark 19.
Volumes I and II. 1895—96. 152 and 159 pg. with patterns. cloth. M. 19.
— The Printing of Cotton Fabrics. 1887. 393 pg. with plates. cloth. M. 15,50.
— Dyeing. 1888. 250 pg. with plates and patterns. cloth. M. 21,60

Snyder, H., Chemistry of Dairying. London 1897. 8. with figures. cloth. M. 7,80.

Thompson, C. J. S., The Mystery and Romance of Alchemy and Pharmacy. London 1897. 8. 350 pg. cloth. Mark 5,30.

Thoms, H., Die Arzneimittel der organischen Chemie. Zweite, vermehrte Auflage. Berlin 1897. 4. VI und 157 SS. Leinenband. Mark 6.

Warburg, E., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. Dritte, verbesserte Auflage. Freiburg 1897. gr. 8. Mit 405 Holzschnitten. Mark 7.

Wedding, H., Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung u. Verarbeitung des Eisens in theoretischer u. praktischer Beziehung, unter besonderer Berücksichtigung der Deutschen Verhältnisse. Zweite, vollkommen umgearbeitete Auflage von des Verfassers Bearbeitung von J. Percy's: „Metallurgy of Iron and Steel". (3 Bände.) Band II: „Die Grundstoffe der Eisenerzeugung". Lieferung 1. Braunschweig 1897. gr. 8 mit Tafeln und Holzschnitten. Mark 10.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **D. Finkler**, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Eiweifssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Körpern.* Um die teils schmeckenden, teils riechenden Verunreinigungen des tierischen oder pflanzlichen Eiweifses zu entfernen, zerstört man dieselben durch Erhitzen mit etwa 10% Wasserstoffsuperoxyd. Sie werden dabei in l. Prodd. übergeführt, die man durch Waschen mit W., A. Ä., Bzn. Schwefelkohlenstoff oder neutrale Seifenlsg. entfernen kann. (Patentbl. **18**. 519. DRP. 93042. 14/6. 95.)

Kinzlberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Diazoverbindungen für Druckfarben.* Die Diazoverbb. von p-p-Diamidoazobzl. und Triamidoazobzl. (p-Amidochrysoidin), sowie deren Homologe erfahren durch Umwandlung in die Oxalate eine bedeutende Verbesserung bezüglich ihrer Haltbarkeit in wss. Lsg. Diese Verbesserung wird durch die Oxals. herbeigeführt, eine bisher unbekannte Fähigkeit dieser S. Es ist für den Erfolg gleichgültig, in welchem Stadium der Fabrikation der Zusatz der Oxals. bewirkt wird. Diese Erfahrung läſst sich zur Vervollkommnung der Fabrikation von Eisfarben (auf der Faser entwickelten Azofarben) aus den Diazoverbb. von p-p-Diamidoazobzl., Triamidobzl. (p-Amidochrysoidin), sowie deren Homologen benutzen, und man erhält dadurch Druckfarben, welche nach 12-stündigem Verweilen im Druckraum kaum eine Veränderung aufweisen. (Patentbl. **18**. 541. DRP. 93109. 8/5. 96.)

Ludwig Limbach, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylessigsäure.* In fast quantitativer Ausbeute entsteht die Salicylessigs., wenn man das Na-Salz des o-Oxybenzamids oder dasjenige des o-Oxybenzonitrils mit monochloressigsauren Salzen umsetzt und die Säureamid- oder Nitrilgruppe durch Kochen mit Natronlauge verseift. Die Verb. besitzt hervorragende antiseptische Eigenschaften. (Patentbl. **18**. 541. DRP. 93110. 14/6. 96.)

Alexander Classen, Aachen. *Verfahren zur Herstellung von Estern der im Patent 92259 beschriebenen Formaldehyd-Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen.* Das Verf. besteht darin, daſs man entweder die in dem Patente 92259 (vgl. C. **97**. II. 456) beschriebenen Formaldehydverbb. der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen verestert (z. B. durch Schütteln mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in alkal. Lsg.) oder auf die Ester der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen in der in genanntem Patente angegebenen Weise Formaldehyd einwirken läſst. Die Acetyl- und Benzoylderivate sind weiſse, geruchlose Pulver, die in den üblichen Lösungsmitteln unl. und sehr beständig sind; von verd. SS. werden sie nur schwer angegriffen, dagegen von Alkalien verseift. Mit Jod geben sie nicht mehr die bekannten Färbungen. (Patentbl. **18**. 541. DRP. 93111. 31/7. 96.)

Emil Fischer, Berlin, *Verfahren zur direkten Darstellung der Tetraalkylharnsäuren aus Harnsäure.* Die Verwandlung der Harns. in Tetraalkylderivate, welche bei den in dem Hauptpatent beschriebenen Beispielen in verschiedenen Phasen erreicht wird, läſst sich auch in einer einzigen Operation ausführen, wenn man von vornherein auf 1 Mol. Harns. etwas mehr als 4 Mol. Alkali und 4 Mol. Halogenalkyl verwendet. (Patentbl. **18**. 542. DRP. 93112. 16/10. 96. – II. Zus.-Pat. zu 91811. 22/3. 96., vergl. S. 157 und I. Zus.-Pat. 92310, vergl. S. 456.)

Franz Schmidt, Bergedorf b. Hamburg, *Verfahren zur trocknen Destillation des Holzes.* Um bei der trocknen Dest. des Holzes das Entweichen der Dämpfe aus dem Destillationsgute zu erleichtern, verwendet man es in Form von Hirnschnitten. (Patentbl. **18**. 542. DRP. 93113. 23/10. 96.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Protokatechualdehydkohlensäuremethylester.* Läſst man auf das Monokaliumsalz des Protokatechualdehyds (zweckmäſsig suspendiert in Chlf.) Chlorameisensäuremethylester einwirken, so entstehen zwei Kohlensäuremethylester des Protokatechualdehyds, die wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in A., Ä. u. Ligroïn leicht von einander getrennt werden können. Der swl. Ester (Paraester), der bei 98—99° schm., liefert nun Vanillin, wenn er mit Dimethylsulfat in alkal., alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und darauf in saurer Lsg. erhitzt wird. Der Vorzug des neuen Verf. gegenüber den bisher bekannten ist vornehmlich darin begründet, daſs der ll. der beiden genannten Ester, der Metaester, der durch Methylierung und nachherige Verseifung unbrauchbares Isovanillin liefern würde, auf sehr einfache Weise, nämlich schon durch Kochen mit W., wieder in Protokatechualdehyd zurückverwandelt werden kann. (Patentbl. **18**. 559. DRP. 93187. 15/7. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 2. Nov. 1897.

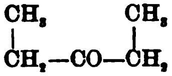
Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 21. 24. November.

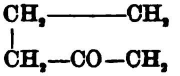
Organische Chemie.

D. Vorländer, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone.* Bezüglich der Prodd., welche sie mit Benzaldehyd ergeben, unterscheiden sich cyklische Ketone von den Analogen mit offener Kette; hat man die Abwesenheit von $CH_3\cdot CO$-Gruppen festgestellt, so kann die Rk. mit Benzaldehyd eine ziemlich sichere Antwort auf die Frage geben, ob der Rest $\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot$ in einem Keton als ringbildender Be-

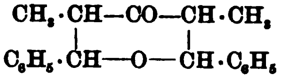
I.



II.

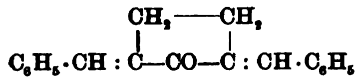


III.

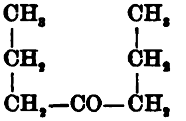


standteil vorhanden ist oder nicht. — So liefert z. B., wie Vf. mit Hobohm (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1352. 1836; C. **96**. II. 94. 481) gezeigt hat, Diäthylketon (I.) mit Benzaldehyd in Ggw. von A. u. NaOH Dimethyldiphenyltetrahydro-γ-pyron (III.), das ihm in gewissem Sinne analoge Ketopentamethylen (II.) dagegen die Dibenzal-

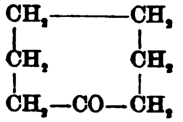
IV.



V.

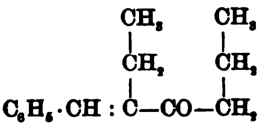


VI.

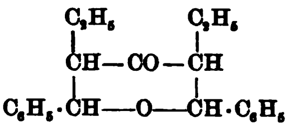


verb. IV. — Ähnliches ergiebt auch der Vergleich von Di-n-propylketon (V.) mit Suberon (VI.); ersteres lieferte, neben *Monobenzaldi-n-propylketon* (VII.) (Öl; Kp. 176 bis 178°; mischbar mit A., Ä. u. dergl.), *Diäthyldiphenyltetrahydro-γ-pyron* (VIII.) (zähflüssiges Öl; Kp. ca. 220°), während Suberon das schon von Wallach (Ber.

VII.



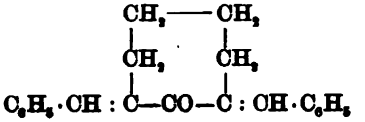
VIII.



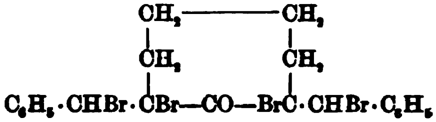
Dtsch. chem. Ges. **29**. 1600; C. **96**. II. 247) mittels Na-Äthylat gewonnene *Dibenzalsuberon* (IX.) auch unter den vom Verfasser gewählten Bedingungen ergab. Dibenzalsuberon krystallisiert leicht aus wasserhaltigem Methylalkohol, schmilzt bei 107°, ist löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangerote Lösung und vereinigt sich in $CHCl_3$ mit 2 Molekülen Br zu einem *Dibenzalsuberontetrabromid* (X.) (Krystalle aus Essigsäure; F. 185° unter Zersetzung; zl. in Ä., Benzol, weniger in A.). — Bezüglich der Leichtigkeit und Vollständigkeit der Reaktion mit Benzaldehyd sind das Diäthylketon u. seine Monobenzalverb. dem Dipropylketon und dessen Benzalverb. weit überlegen; dagegen zeigten die beiden $C_6H_5\cdot CH$-Derivate im Verhalten gegen Malonsäureäthylester, d. h. beim Übergang

in die substituierten Hydroresorcylsäureester keinen wesentlichen Unterschied. Vf. glaubt, daſs im ersteren Falle das mit * bezeichnete C-Atom in der ringförmig geschriebenen Formel XI. des Dipropylketons, in welcher es als ein Analogon des α-Äthylketopentamethylens (XII.) erscheint, möglicherweise hindernd wirkt. — *Diäthylphenylhydroresorcylsäuremethylester* (XIII.), aus Monobenzaldipropylketon und

IX.

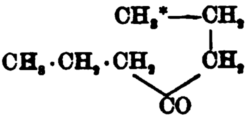


X.

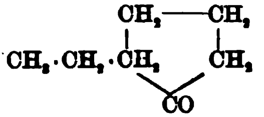


Na-Malonsäuremethylester in methylalkoh. Lsg., krystallisiert aus wasserhaltigem Methylalkohol in Prismen, F. 139°; einbasische S.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — Der analog erhaltene u. bereits vom Vf. (LIEBIG's Ann. **294**. 297; C. **97**. I. 547) beschriebene Phenyldimethylhydroresorcylsäuremethylester aus Benzaldiäthylketon wird beim Stehen mit alkoh.-wss. KOH zu der (l. c.) noch nicht ganz

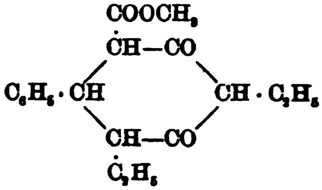
XI.



XII.

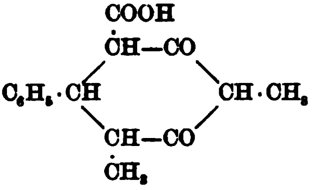


XIII.

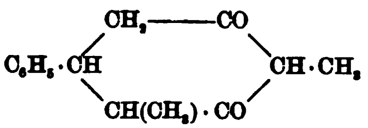


rein erhaltenen *Dimethylphenylhydroresorcylsäure* (XIV.) verseift (farblose, kleine Krystalle; F. 124° unter Entw. von CO_2; ll. in A., Aceton, wl. in Bzl., $CHCl_3$, PAe., W.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braun, auf Zusatz von W. blauviolett). — *Dimethylphenylhydroresorcin* (XV.) (vgl. LIEBIG's Ann. **294**. 311; C. **97**. I. 587), aus XIV. durch Abspaltung von CO_2 erhalten, färbt sich mit $FeCl_3$ nur schwach bräunlich; erweicht, rasch erhitzt, bei etwa 170° und schm. bei 190—192°.

XIV.



XV.



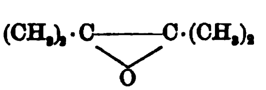
Pinakon u. Pinakolin. Nur das *Pinakolin*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, vereinigt sich mit Benzaldehyd glatt zu *Benzalpinakolin* (vgl. das folgende Ref.), *Pinakon*, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, reagiert in Ggw. von A. und 10%ig. NaOH, nicht mit $C_6H_5 \cdot CHO$. — Pinakon wandelt sich in Pinakolin um: 1. beim 12-stünd. Erhitzen mit 5%ig. wss. Oxals., 2. beim 3—4-stünd. Kochen mit 50%ig. Lsgg. von Weins., Phosphors., Oxals.; dagegen bleibt es unverändert: 1. bei Einw. von NaOH bei Zimmertemperatur, 2. beim 4-stünd. Kochen mit Sodalsg. (70 g krystallis. Soda und 25 ccm W. auf 5 g Pinakon) und 3. beim 12-stünd. Erhitzen mit der doppelten Menge W. auf 120—130°.

Komplexe Benzaldehydverbb. wurden erhalten: 1. Aus Methyl-n-propylketon, Nadeln aus A., F. 197°. — 2. Aus dem vom Vf. und HOBOHM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1841; C. **96**. II. 481) aus Acetonöl isolierten Körper. — 3. Aus Phoron

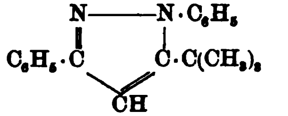
und Mesityloxyd in Ggw. von NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2261—68. 25/10. [11/10.*] Chem. Inst. d. Univ. Halle.) STELZNER.

D. Vorländer und **F. Kalkow**, *Über Benzalpinakolin.* Die Konstitution des Pinakolins wurde allgemein zu $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ angenommen, bis DELACRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1202; **123**. 245; C. **96**. II. 85. 575) kürzlich aus seinen Arbeiten den Schluſs zog, daſs demselben die symmetrische Formel I. (von FRIEDEL und SYLVA) zu geben sei; dem widersprechen jedoch die Ergebnisse der vorliegenden Veröffentlichung, die es sehr wahrscheinlich machen, daſs die ältere Auffassung der Substanz als Methyltertiärbutylketon die richtige ist. — Unter Hinweis auf den geringen Wert, den Zinkalkylsynthesen für die Ermittelung der Konstitution einer Verb. im allgemeinen haben, stellen Vff. zunächst die DELACRE'sche Angabe, daſs nach BUTLEROW aus Trimethylessigsäurechlorid und $Zn(CH_3)_2$ dargestelltes Pinakolin, im Gegensatz zu dem Pinakolin aus Pinakon. mit gesättigter Bromwasserstoffs. keinen Nd. von Tetramethyläthylendibromid (v. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2563; C. **93**. II. 1093) giebt, dahin richtig, daſs reines, pinakonfreies Pinakolin von HBr überhaupt nicht gefällt wird. Unter Berücksichtigung der Thatsache, daſs bei der Oxydation des Pinakolins Trimethylessigs., bezw. Trimethylbrenztraubens. erhalten wird, beweisen Vff. ferner durch die Eigenschaften ihres *Benzalpinakolins*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ (vgl. das voranstehende Ref.), daſs in der in Rede stehenden Verb. der Rest $\cdot CO \cdot CH_3$ vorhanden sein muſs. — Benzalpinakolin wird leicht erhalten, wenn man das Gemisch von Pinakolin (20 g), Benzaldehyd (21,2 g) mit 75 ccm A., 25 ccm W. und 20 ccm 10%ig. NaOH einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überläſst. Flache Prismen aus verd. A.; F. 41°; Kp_{25}. 154°; l. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$, PAe.; wl. in sd. W. — Mit 4—5 Mol. $NH_2 \cdot OH$ u. der nötigen Menge Sodalsg. 8 Stdn. gekocht, liefert es eine *Verbindung* $C_{13}H_{20}N_2O_2$ (Nadeln aus sehr verd. A.; F. 145—146°; l. in verd. HCl u. NaOH; reichlich l. in Ä., $CHCl_3$, Bzl., kaum in W.; reduziert FEHLING'sche und ammoniakal. Ag-Lsg. schon in der Kälte), der vielleicht, in Analogie mit den von HARRIES u. LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 230; C. **97**. I. 460) aus Phoron und $NH_2 \cdot OH$ erhaltenen Substanzen, die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$ zu geben ist. — Die Vereinigung des Benzalpinakolins mit Na-Malonsäureester ergiebt einen Ester, der mit KOH verseift eine ölige zweibasische Säure liefert, die beim Erhitzen auf 150—160° unter Abspaltung von CO_2 in eine δ-Ketonsäure $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, d. i. *$\beta$-Phenyl-$\gamma$-trimethylacetylbuttersäure (Dimethyl-2,2-phenyl-5-heptanon-3-säure-7)* übergeht. Nadeln aus Wasser; F. 124°; löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol, Eg., weniger in k. W. — Ihr *Amid*, $C_{15}H_{21}O_2N$, krystallisiert aus sd. W. oder Bzl. in flachen Nadeln vom F. 133°; l. in A., $CHCl_3$; swl. in Ä., unl. in NaOH. —

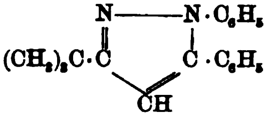
I.



II.



III.



$NH_2 \cdot OH$ in alkoh. Lsg. ergiebt eine *Oximsäure*, $C_{15}H_{21}O_3N$, flache, prismatische Krystalle aus verd. A., F. 131°; l. in verd. HCl und Alkalien, in A., Ä., $CHCl_3$, Bzl.; swl. in k. W.; regeneriert beim Kochen mit konz. HCl die Ketons. — *Benzalpinakolindibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, in gekühlter $CHCl_3$-Lsg. erhalten; Prismen aus A., F. 134°; ll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$, weniger in PAe.; wird von alkoh. KOH in das β-Diketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ (*Benzoyltrimethylacetylmethan, Benzoylpinakolin)*, übergeführt, ein mit A. und Ä. mischbares, in NaOH kaum l. Öl vom Kp_{25}. 161—165°, das sich mit $FeCl_3$ blutrot färbt. Von Br wird es substituiert zu *Benzoyltrimethylacetylmonobrommethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ (glän-

zende, weiſse Prismen aus Methylalkohol, F. 106°; l. in A., Bzl., w. Ä., NaOH; unl. in Na_2CO_3; liefert beim Kochen mit Ätzalkalien *ω-Bromacetophenon*, $CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5$). — Mit Phenylhydrazin in Eg. ergiebt das β-Diketon ein *Diphenyltertiärbutylpyrazol* (II. oder III.) (Prismen aus A. oder Eg., F. 77°; Kp_{18}. 229—231°; unl. in verd. SS. und Alkalien; ll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$). — Beim 8-stünd. Kochen des Diketons mit konz. KOH wurden neben unveränderter Substanz Acetophenon u. *Trimethylessigsäure*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot COOH$, jedoch keine Benzoës. erhalten. — Als das Diketon zunächst 2 Tage mit alkoh. und dann nochmals ebensolange mit wss. KOH gekocht wurde, trat Spaltung in Pinakolin, Acetophenon, Trimethylessigs. und Benzoës. ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2268—74. 25/10. [11/10.*] Chem. Inst. d. Univ. Halle.)

Stelzner.

Richard Möhlau u. **Ludwig Meyer**, *Über Bismarckbraun*. Veranlaſst durch die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2111; C. **97**. II. 850) erschienene, den gleichen Gegenstand behandelnde Publikation von Täuber und Walder teilen Vff. mit, daſs ihnen die Darst. reinen Triamidoazobenzols auf folgendem Wege gelungen ist: m-Phenylenoxamins., $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$, wurde diazotiert und durch Kuppelung mit m-Phenylendiamin in *m-Phenylenoxaminsäureazo-m-phenylendiamin*, $HOOC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, umgewandelt (konzentrisch gruppierte Prismen; zers. bei 189°, ohne zu schm.; unl. in k. W. und den meisten organischen Solvenzien. — Die Alkalisalze sind in W. ll. — Ag-Salz, $C_{14}H_{12}N_5O_3 \cdot Ag + 3H_2O$, scharlachrote Prismen). — Die Verseifung der Verb. mit verd. Schwefels. lieferte reines *Triamidoazobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, von welchem folgendes angegeben wird: Lanzenförmige, orangerote, glänzende Krystalle aus W., F. 143,5°; wl. in k., zll. in h. W.; sll. in A., Ä. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_5 \cdot 2HCl + H_2O$, dunkelrote, warzenförmige Krystalle; l. in W. mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz konz. HCl in Bläulichrot übergeht. — Triacetylverb., $C_{18}H_9N_5O_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 264°; wl. in A. — Die Einw. von $NaNO_2$ + HCl auf m-Phenylendiamin so zu leiten, daſs das Triamidoazobenzol das Hauptprod. der Rk. wurde, gelang den Vff. nicht; die relativ beste Ausbeute erhielten sie, ohne Entw. von N, beim Umsetzen von 2 Mol. salzsaurem m-Phenylendiamin mit 1 Mol. $NaNO_2$ in Ggw. von 3 Mol. Na-Acetat. Triamidoazobenzol fanden Vff. in sämtlichen fünf von ihnen untersuchten technischen Vesuvinen, jedoch stets in untergeordneter Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2203—6. 25/10. [6/10.]. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik. Techn. Hochschule. Dresden.)

Stelzner.

W. Lossen, *Über Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren*. (II. Abhandlung.) II. Kapitel. *Oxytetrazotsäuren*. Vf. ist bei der Unters. von Oxytetrazotss. zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Bei der Reduktion der Dioxytetrazotss. entstehen hauptsächlich Oxytetrazotss., nur geringe Mengen von Tetrazotss. — 2. Die Oxytetrazotss. sind beständiger, als die Dioxytetrazotss., zwei von den vier untersuchten SS. krystallisieren mit 1 Mol. H_2O, nämlich die Benzenyl- u. p-Tolenyloxytetrazots., während die den Rest $—CN_4OH$ in der Seitenkette enthaltenden SS., die Phenäthenyl- und Phenylglykolenyloxytetrazots., wasserfrei krystallisieren. — 3. Die Oxytetrazotss. liefern ziemlich beständige Ester, bei deren Spaltung mit starker HCl sich jedoch keine Aminbasen erhalten lieſsen. — 4. Eine Reduktion der Oxytetrazotss. zu Tetrazotss. findet nicht statt. (Liebig's Ann. **298**. 54—55. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.)

Roth.

W. Lossen u. **Friedrich Fuchs**, *Benzenyloxytetrazotsäure*. Diese S. wurde aus einer konz. h. Lsg. von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium durch Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam erhalten, und zwar in besonders schönen, farblosen Krystallen, F. 170°, aus einem Gemisch von Ä. mit wenig A. Die krystallisierte S. kann durch Umkrystallisieren aus Eg. ihr Molekül H_2O verlieren, doch ist die

wasserfreie S. weit unbeständiger. *Benzenyloxytetrazotsäure* ist gegen Alkalien, reduzierende Mittel (Natrium und Amylalkohol, Natriumamalgam, Zink und HCl), sowie gegen verd. SS. beständig, von konz. SS. wird sie aber bei längerer Einw. unter B. von Benzoës. und deren Derivaten zersetzt. Vff. beschreiben noch folgende Salze u. Ester der S.: Das Calciumsalz, $(C_7H_5N_4O)_2Ca + 3H_2O$, ll. in W. u. A., das Natriumsalz, $C_7H_5N_4ONa + H_2O$, Kobaltsalz, $(C_7H_5N_4O)_2Co + 2H_2O$, aus dem Natriumsalz durch Kobaltnitrat, das Kupfersalz, $(C_7H_5N_4O)_2Cu + 3H_2O$, aus einer Lsg. des Natriumsalzes durch Kupferchlorid, dicke, grüne Flocken, beim Erhitzen explodierend; *benzenyltetrazotsaures Äthyl*, $C_7H_5N_4OC_2H_5$, aus dem Silbersalz durch CH_3J in äth. Lsg., Öl; *benzenyloxytetrazotsaures Methyl*, $C_7H_5N_4OCH_3$, F. 40°. Aus diesem Ester erhielten Vff. durch alkoh. Ammoniak das leicht zersetzbare Ammoniaksalz, durch Salpeters., D. 1,53, den *Mononitromethylester*, $C_7H_4(NO_2)N_4OCH_3$, F. 118°, unl. in W., SS. und Alkalien, ll. in Ä. und w. A.; derselbe läßt sich durch Zinnchlorürlsg. in den *Monoamidomethylester* der Benzenyloxytetrazots., $C_7H_4(NH_2)N_4OCH_3$, F. 110°, ll. in A. und in A., überführen, dessen Chlorhydrat Vff. noch untersuchten. (Liebig's Ann. **298**. 55—67. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.) Roth.

W. Lossen und **Paul Schneider**, *p-Tolenyloxytetrazotsäure*. Am besten ließ sich diese S. aus einer konz. wss. Lsg. von p-tolenyldioxytetrazotsaurem Kalium durch Reduktion mit 10%igem Natriumamalgam erhalten. Die S., aus einem Gemisch von Ä. und A. umkrystallisiert, schm. und zers. sich bei 172° und läßt sich durch Erhitzen auf 120° im Kohlensäurestrom von ihrem Molekül Krystallwasser befreien. Durch höheres Erhitzen, sowie durch stärkere Einw. von konz. SS. erleidet die p-Tolenyloxytretrazots. tiefergehende Zers., doch wurde gelegentlich als Produkt eine S. isoliert, die auf 8 Atome C noch 3 Atome N enthielt. Die Natur dieser *Säure*, $C_8H_9N_3O + H_2O$, F. 154°, l. in A., Ä. und in h. W., konnten Vff. nicht ermitteln, trotzdem sie auch Salze (Calcium- und Silbersalz) erhielten. Salze der p-Tolenyloxytetrazots.: Kaliumsalz, $C_8H_7N_4OK$, durch Sättigen der S. mit Kaliumcarbonat, Natriumsalz, $C_8H_7N_4ONa + 1^1/_2 H_2O$, Bariumsalz, $(C_8H_7N_4O)_2Ba + 3H_2O$, schon von Kirschnick („Über p-Tolenyloxytetrazotsäure", Dissertation, Königsberg 1892) beschrieben, Calciumsalz, $(C_8H_7N_4O)_2Ca + 3H_2O$, Kobaltsalz, $(C_8H_7N_4O)_2Co + 2H_2O$, Kupfersalz, $(C_8H_7N_4O)_2Cu$, Silbersalz, $C_8H_7N_4OAg$. Ester der S.: *Äthylester*, $C_8H_7N_4OC_2H_5$, *Methylester*, $C_8H_7N_4OCH_3$, aus p-tolenyloxytetrazotsaurem Silber durch eine äth. Lsg. von CH_3J; dabei bekamen Vff. manchmal einen stickstoffhaltigen *Körper*, F. 140°, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. (Liebig's Ann. **298**. 67—78. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.) Roth.

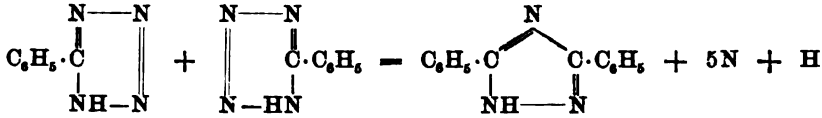
W. Lossen und **Ernst Kammer**, *Phenäthenyloxytetrazotsäure*. Analog der B. der anderen Oxytetrazotss. entstand diese S. bei der Reduktion der Lsg. des phenäthenyldioxytetrazotsauren Kaliums mit Natriumamalgam in voluminösen Nädelchen, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren, zuletzt aus Ä. unter Zusatz von PAe., rein, F. 135°, erhalten wurden. Die *Phenäthenyloxytetrazotsäure*, $C_8H_8N_4O$, ohne Krystallwasser, ist gegen Alkalien weniger beständig, als die anderen Oxytetrazotss.; konz. HCl greift sie wenig an, durch konz. H_2SO_4 wird sie zersetzt. Salze und Ester der Phenäthenyloxytetrazots.: Silbersalz, $C_8H_7N_4OAg$, F. 73°, Kupfersalz, $(C_8H_7N_4O)_2Cu + 3H_2O$, F. 130°, Natrium- und Bariumsalz leicht zersetzlich, Ammoniaksalz, $C_8H_8N_4O\ NH_3$, F. 145°, Anilinsalz, $C_8H_8N_4O \cdot C_6H_7N$, F. 142°, Phenylhydrazinsalz, $C_8H_8N_4O \cdot C_6H_8N_2$, F. 157,5°, *Methylester*, $C_8H_7N_4O \cdot CH_3$, sehr explosive, gelbe Fl., die sich nitrieren läßt, wobei ein Gemisch eines einfach u. zweifach nitrierten Esters entsteht. (Liebig's Ann. **298**. 78—88. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) Roth.

W. Lossen und **Franz Bogdahn**, *Phenylglykolenyloxytetrazotsäure*. Diese S., $C_6H_5CHOHCN_4OH$, entsteht durch Reduktion des entsprechenden dioxytetrazotsauren Kaliumsalzes in wasserfreien Kryställchen, F. 141—143°, ll. in Ä., w. W., swl. in A.

Vff. beschreiben das Silbersalz, $C_8H_7N_4O_2Ag$, und das Bariumsalz, $(C_8H_7N_4O_2)_2Ba$, das aus verd. Lsgg. der Oxys. durch $BaCl_2$ erhalten wurde. (LIEBIG's Ann. **298**. 88—90. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. der Univ. Königsberg.) ROTH.

W. Lossen, *Über Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren*. (II. Abhandlung.) III. Kapitel. *Tetrazotsäuren*. Vf. stellt folgende allgemeinere Resultate seiner Unterss. über diese SS. auf. 1. Die B. der Tetrazotss. aus Hydrazidinen nach PINNER ist der durch Reduktion von Dioxytetrazotss. vorzuziehen. 2. Beim Erhitzen geben die Tetrazotss. Triazole; Benzenyltetrazots. z. B. Diphenyltriazol. 3. Die Tetrazotss. sind beständiger, als die Dioxy- und Oxytetrazotss., die Atomgruppe $—N_4O_2H$ gewinnt um so mehr an Beständigkeit, je mehr Sauerstoff ihr entzogen wird. (LIEBIG's Ann. **298**. 90—91. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) ROTH.

W. Lossen und **Franz Statius**, *Benzenyltetrazotsäure*. Vff. stellten diese S. zuerst durch Reduktion von Dioxy- und Oxytetrazotss. dar, dann aber nach dem von PINNER angegebenen Verfahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 994) Salze und Ester der Benzenyltetrazots. Natriumsalz, $C_7H_5N_4Na + 3H_2O$, Calciumsalz, $(C_7H_5N_4)_2Ca + 4H_2O$, Kupfersalz, $(C_7H_5N_4)_2Cu$, Ammoniumsalz, $C_7H_6N_4NH_3$, *Methylester*, $C_7H_5N_4CH_3$, aus dem Silbersalz durch Kochen mit überschüssigem Jodmethyl in äther. Lsg. Vff. gewannen beim langsamen, vorsichtigen Erhitzen der Benzenyltetrazots. als Zersetzungsprodd. hauptsächlich *Diphenyltriazol* neben geringen Mengen *Diphenyltetrazin*. Die Zers. verläuft daher nach folgendem Schema:



2 Moleküle Benzenyltetrazots. = Diphenyltriazol.

Bei schnellerem Erhitzen der Benzenyltetrazots. bekamen Vff. eine dunkelgrüne Substanz von ähnlicher Zus. wie Diphenyltriazol, deren Natur jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht aufgeklärt werden konnte. *Monobrombenzenyltetrazotsäure*, $C_7H_5BrN_4$, entsteht beim 16-stünd. Erhitzen der Benzenyltetrazots. mit Br und H_2O auf 160° in durchsichtigen Prismen, F. 265°, wl. in h. W., A., Ä., Eg., unl. in Bzl. und PAe. *Mononitrobenzenyltetrazotsäure*, $C_7H_5N_5O_2$, wurde durch Einw. eines Gemisches von konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 auf Benzenyltetrazots. erhalten, F. 145°, sll. in A., ll. in Ä., unl. in Bzl. Salze: Bariumsalz, $[C_7H_4(NO_2)N_4]_2Ba + 3H_2O$, gallertartige, käsige M., ähnlich das Silbersalz, $C_7H_4(NO_2)N_4Ag$. (LIEBIG's Ann. **298**. 91—105. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) ROTH.

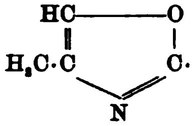
W. Lossen und **Carl Kirschnick**, *p-Tolenyltetrazotsäure*. Bei Reduktion des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums entsteht diese S. in kleinen Nadeln, F. 248°, unl. in k. W., ll. in h. A. PINNER erhielt diese S. aus p-Tolenylhydrazidin u. salpetriger Säure, F. 234°. Silbersalz, $C_8H_7N_4Ag$, weißer Nd. Konz. HCl zersetzt die p-Tolenyltetrazots. zu p-Toluyls. (F. 178°) und p-Toluidin (F. 45°). (LIEBIG's Ann. **298**. 105—7. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) ROTH.

W. Lossen und **James Colman**, *Anisenyltetrazotsäure*. Alle Verss., diese S. analog den anderen Tetrazotss. durch Reduktion der Dioxytetrazotss. zu erhalten, waren erfolglos, da die Anisenyldioxytetrazots. nicht dargestellt werden konnte. Die aus dem entsprechenden Hydrazidin nach PINNER dargestellte *Anisenyltetrazotsäure*, $CH_3OC_6H_4CN_4H$, F. 228°, ll. in A., swl. in h. W. und in Ä., bildet beim Erhitzen die dem Diphenyltriazol entsprechende *Verbindung* $C_{16}H_{15}N_3O_2 + H_2O$, F. 183°,

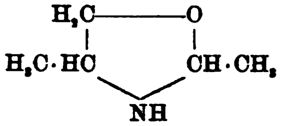
unl. in W., ll. in A., wl. in Ä. Salze und Ester: Ammoniaksalz, $C_8H_8N_4ONH_3$, Bariumsalz, $(C_8H_7N_4O)_2Ba$, Kaliumsalz, $C_8H_7N_4OK$, dessen Lsgg. mit Bleizucker, Bleiessig, Chlorzink, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulnitrat und Zinnchlorür weiße Ndd., mit $FeCl_3$ einen hellgelben, mit Kobaltsulfat einen hellroten, mit $CuSO_4$ einen hellgrünen Nd. giebt. *Methylester*, $C_8H_7N_4OCH_3$, F. 93°, ll. in k. A. und Ä., ließ sich durch HCl nicht glatt spalten, *Äthylester*, $C_8H_7N_4OC_2H_5$, F. 62°, ließ sich auch beim Erhitzen der Anisenyltetrazots. mit A. und HCl erhalten. *Nitroanisenyltetrazotsäure* entsteht nur unter ganz bestimmten Bedingungen aus der Anisenyltetrazotr. durch Salpeters., D. 1,4, in gelben Nadeln, F. 203°, zl. in Ä. Bariumsalz, $[C_8H_6(NO_2)N_4O]_2Ba + 3H_2O$. Eine mit NH_3 neutralisierte Lsg. der Anisenylnitrotetrazots. giebt mit $FeCl_3$, $CuSO_4$, $AgNO_3$, $SnCl_2$ charakteristische Ndd. Bei der Reduktion dieser S. mit Zinnchlorür u. HCl entsteht die *Amidoanisenyltetrazotsäure*, $C_8H_7(NH_2)N_4O + H_2O$, F. 223°, ll. in h. W. und h. A., unl. in Ä., deren Chlorhydrat, $C_8H_7(NH_2)N_4OHCl + H_2O$, u. Kaliumsalz, $C_8H_6(NH_2)N_4OK + H_2O$, noch dargestellt wurden. Vff. geben die aufgestellten Formeln für die Nitro- u. Amidoanisenyltetrazotss. vorläufig mit Reserve, da sich alle diese Körper vielleicht von einem Nitrierungsprod., $C_8H_9N_4O_2(NO_2)$, ableiten. (Liebig's Ann. **298**. 107—16. 29/9. [2/8.] Chem. Inst. d. Univ. Königsberg.) Roth.

M. Oesterreich, *Über Reduktions- und Oxydationsversuche am α-μ-Dimethyloxazol, sowie über dessen Kondensation mit Acetaldehyd.* *α-μ-Dimethyloxazol* (I.) (vgl. Schuftan, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3070; C. **96**. I. 368), in einer Ausbeute von 70—75 g aus 1 kg Chloraceton beim 10-stünd. Erhitzen desselben mit Acetamid auf 120—125° am Rückflußkühler erhalten, liefert bei energischer Reduktion mit Na-Amalgam + A. das um 4 H-Atome reichere *α-μ-Dimethyloxazolidin* (II.), eine

I.

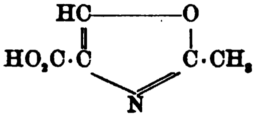


II.

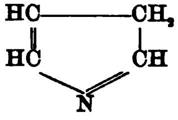


starke, in A. u. Ä. ll. Base von piperidinähnlichem Geruch und dem Kp. 159°, von welcher folgende Derivate beschrieben werden: Pt-Salz, $(C_5H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbrote Nadeln aus verd. HCl; verkohlt bei 180°; ll. in W.; zwl. in Ä.-A. — Pikrat, $C_5H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, citronengelbe Nadeln aus W., F. 103—104° unter teilweiser Zers.; ll. in W., A.; swl. in Ä. — *α-μ-Dimethyloxazolidylphenylthioharnstoff*, $C_5H_{10} \cdot NO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus II. u. Phenylsenföl; rhombische Täfelchen aus A., F. 145°; fast unl. in W.; wl. in Ä. — *α-μ-Dimethyloxazolidylphenylharnstoff*, $C_5H_{10}NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus II. u. Phenylisocyanat; stark lichtbrechende Nadeln aus A., F. 225°;

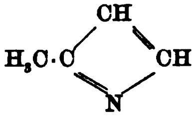
III.



IV.



V.



unl. in W.; wl. in Ä. — *Benzoyl-α-μ-dimethyloxazolidin*, $C_5H_{10}NO(COC_6H_5)$, beim 3—4-stünd. Erhitzen von II. mit Benzoylchlorid unter Rückfluß auf 140°; Blättchen aus A. vom F. 105°. — Die Oxydation des α-μ-Dimethyloxazols mit siedender wss. $KMnO_4$-Lsg. führte zur *μ-Methyloxazol-α-carbonsäure* (III.), sehr lange Nadeln aus W., F. 287—288°; ll. in W., A., Ä.; das Ag-Salz ist ein weißer, amorpher Nd. —

Erhitzt man α-μ-Dimethyloxazol 10 Stdn. mit Acetaldehyd auf 140—145°, so erhält man neben Essigester eine eigentümliche, C_4H_5N zusammengesetzte Base, die Vf. *Methylpyriculin* nennt; ob in derselben Isopyrrol (IV.) oder eine gemäfs V. konstituierte Verb. vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden.

Die neue Base ist flüssig, siedet bei 156—157°, l. sich leicht in A., Ä.; jedoch wenig in W. und riecht dem Pyridin sehr ähnlich. — Pt-Salz, $(C_4H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallinisches Pulver aus angesäuertem W.; zers. bei 185°, ohne zu schm. — Au-Salz, schöne, goldgelbe, wahrscheinlich wasserhaltige Nadeln aus A. vom F. 91—92°, die sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von Metall zers. — Pikrat, $C_4H_5N \cdot C_6H_3N_3O_7$, goldgelbe, rhombische Nadeln aus A., F. 125° unter Zers.; ll. in W., fast unl. in Ä. — Mit $HgCl_2$ giebt die wss. Lsg. der Base einen weifsen, flockigen Nd., die ihres Chlorhydrates farblose Blättchen. — Phosphormolybdäns. fällt einen weifsen, in A. sll., in W. oder Ä. fast unl. Nd., während die über demselben stehende Fl. sich nach kurzer Zeit blau färbt. — Tannin schlägt einen weifsen, flockigen Körper nieder, der sich bald braun färbt. — Die Oxydation der Base mit $KMnO_4$ ergab gelbliche Nadeln einer N-haltigen S. noch unbekannter Konstitution, die bei etwa 200° verkohlen, ohne zu schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2254—60. 25/10. [1/10.] Breslau.) STELZNER.

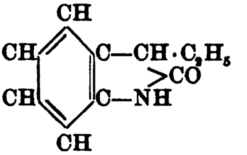
Georges Lemoine, *Umkehrbare Umwandlung des Styrols in Metastyrol unter dem Einflufs der Wärme.* Das zu den folgenden Verss. angewandte *Styrol*, C_8H_8, war aus synthetischer Zimmts. dargestellt, $Kp_{0,9}$. 48,5°, $Kp_{1,8}$. 53—54°, Kp_{761}. 142 bis 144°, D^0. 0,920, $D^{12,1}$. 0,910, $D^{16,5}$. 0,908, $D^{27,1}$. 0,899, $D^{51,5}$. 0,879, D^{67}. 0,852. *Metastyrol* hat nach SCHOEBLING D^{18}. 1,054. Dasselbe ist in Styrol l., bei gewöhnlicher Temperatur kann Styrol ein gleiches Gewicht Metastyrol lösen, ohne fest zu werden. Durch Dest. im Vakuum bei Wasserbadtemperatur können die beiden Produkte getrennt werden. — Die Umwandlung des Styrols in Metastyrol ist im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; in einem Jahre geben 18 g Styrol 0,1 g Metastyrol = $^1/_2$ %. Es wurden vergleichende Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen (97°, 160°, 240°, 310°, 350°) gemacht. Es ergab sich, dafs Styrol und Metastyrol, wenn gleiche Volumina derselben auf dieselbe Temperatur erhitzt werden, dieselbe Umwandlungsgrenze haben. Die Menge des nicht umgewandelten Styrols hängt von dem zur Umwandlung angewandten Volum ab, wenn alle Teile des App. dieselbe Temperatur haben. Die anfänglich sehr schnelle Umwandlung verlangsamt sich allmählich. Vf. teilt eine Reihe von Bestimmungen über die Schnelligkeit und die Grenze der Umwandlungen mit, deren Resultate in mehreren Tabellen zusammengestellt sind. Bei 97° ist die Umwandlung fast vollständig. Im allgemeinen bietet die umkehrbare Umwandlung des Styrols in Metastyrol beim Erwärmen dieselben Erscheinungen dar, wie die des Phosphors, des Cyanwasserstoffs, der Cyansäure. Sie strebt nach einer Grenze hin, welche durch eine Dampftension des Styrols bestimmt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 530—33. [11/10.*].) HESSE.

Karl Brunner, *Über Indolinone.* In Fortsetzung seiner früheren Verss. (Monatshefte für Chemie **17**. 481; C. **96**. II. 732; Monatshefte f. Chemie **18**. 95; C. **97**. I. 1123) macht Vf. weitere Mitteilungen über die von ihm gefundene Rk. zur. B. der Indolinone. Die ausgeführten Verss. beweisen, dafs sowohl die Methylphenylhydrazide der Fettss. als auch der Phenylfettss. beim Erwärmen mit Kalk in NH_3 u. Indolinone zerfallen. Die Ausbeute an Indolinonen hängt ab von den in den Ausgangsverbb. vorhandenen für H substituierten Gruppen. Aus dem Methyläthylketonphenylhydrazin entsteht nach E. FISCHER bei der Indolbildung fast nur Dimethylindol, und analog damit neigen die Methylgruppen bei vorerwähnter Rk. weniger leicht zum Ringschlufs als die Methylen- und Methingruppe, und somit auch zur weniger leichteren Indolinonbildung, als Verbb., in denen diese vorhanden sind. Da

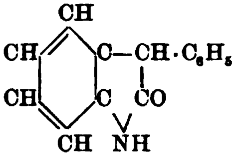
die B. der Indolinone aus den Phenylhydraziden die Abgabe einer entsprechenden Menge NH_3 voraussetzt, so konnte Vf. durch Titrierung des bei der Darst. freigewordenen NH_3 über die Ausbeute an Indolinon einen Schlufs ziehen. So ergab sich, dafs beim Erwärmen von *Formylphenylhydrazid* mit CaO selbst bei 230° nur spurenweise NH_3 auftrat; ebenso konnte gleich von vornherein konstatiert werden, dafs *Benzoylphenylhydrazid* mit Kalk nicht in NH_3 und Phenanthridon zerfällt. — Bei den Phenylhydraziden der Propions. und normalen Butters., bei denen die B. von Hydrocarbostyril, bezw. γ-Methylhydrocarbostyril neben Indolinonen nicht ausgeschlossen war, liefsen sich andere Verbb. neben letzteren nicht auffinden; es scheint also diese Rk. nur unter B. eines fünfgliedrigen Ringes vor sich zu geben. — Vf. bemerkt noch, dafs er bei der Behandlung von *Pr-3-Methyl-2-indolinon* mittels CH_3J statt des erwarteten Pr-1n-Methyl-3-methyl-2-indolinon das bei 47° schm. *Pr-1n-methyl-3-3-dimethylindolinon* (Monatshefte f. Chemie **17**. 486; C. **96**. II. 732) gewann; diese Rk. giebt über die B. des von E. FISCHER beschriebenen Trimethyldihydrochinons einige Aufklärung.

Im Folgenden beschreibt Vf. die Darst. u. Eigenschaft der Indolinone aus den Phenylhydraziden der Essigs., Propions., normalen Butters. und Phenylessigs. Das aus Acetylphenylhydrazid (F. 128°) gewonnene *Pr-2-Indolinon* erwies sich mit dem aus Phenylessigs. nach BAEYER's Vorschrift (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 583) dargestellten Oxindol identisch u. das aus Propionphenylhydrazid erhaltene *Pr-3-Methyl-2-indolinon* mit dem von TRINIUS aus der o-Nitrohydratropas. gewonnene (LIEBIG's Ann. **227**. 274) Antroxindol. Da TRINIUS keine *Derivate des Antraxindols* dargestellt hat, so beschreibt Vf. einige derselben. Das *Acetylantraxindol* bildet farblose Krystalle, F. 79° C. Die durch Erwärmen von Pr-3-Methylindolinon mit verd. Schwefels. erhaltenene Lsg. liefert mit Bromwasser *Bz-Dibrom-Pr-3-methyl-2-indolinon*, F. 171°. Über die Einw. von CH_3J auf Antroxindol ist oben schon berichtet; das dabei entstehende Pr-1n-Methyl-3-3-dimethylindolinon konnte durch das Dibromderivat (l. c.), F. 126°, identifiziert werden. Dadurch ist festgestellt, dafs neben der Methylierung am N auch eine direkte Methylierung am C-Atom stattgefunden hatte. Neben diesem Methylderivat entstand auch das Pr-3-3-Dimethylindolinon (F. 150°) (Monatshefte für Chemie **18**. 104; C. **97**. I. 1123). — Butyrylphenylhydrazid (F. 98°) lieferte mit Kalk das *Pr-3-Äthyl-2-indolinon*, $C_{10}H_{11}NO$, Kp_{44}. 200—220°, Kp_{748}. 320—323°, F. 102,5°, blafsgelbe Tafeln von fäkalartigem Geruche, denen die Kon-

I.



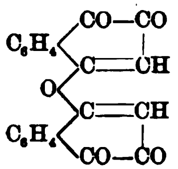
II.



stitution I. zukommt. Das Vorhandensein eines asymmetrischen C-Atoms liefs eine Spaltung dieser Verb. und Darst. ihrer Derivate wünschenswert erscheinen. Verss., mittels alkoh. Weinsäurelsg. trennbare Salze zu erhalten, führten wegen der schwach basischen Eigenschaften dieser Verb. zu keinem Erfolge. $KMnO_4$, ammoniakalische Silberlsg., FEHLING'sche Lsg. werden reduziert. Mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2, nicht aber mit Fe_2Cl_6 wird es rotviolett, schliefslich blau. Das *Acetylprodukt* $C_{10}H_{10}NO(C_2H_3O)$, schm. bei 45°, seideglänzende Säulen. — *Bz-Dinitro-Pr-3-äthyl-2-indolinon*, $C_{10}H_9(NO_2)_2NO$, strohgelbe, würfelförmige Krystallkörner, F. 176°, löst sich beim Erwärmen in Sodalsg. und wird beim Erkalten durch S. unzers. abgeschieden. — *Bz-Dibrom-Pr-3-äthyl-2-indolinon*, $C_{10}H_9Br_2NO$, aus Pr-3-äthylindolinon in Eg. durch Bromlsg. erhalten, F. 150°, verliert weder durch wss., noch alkoh. Kali-

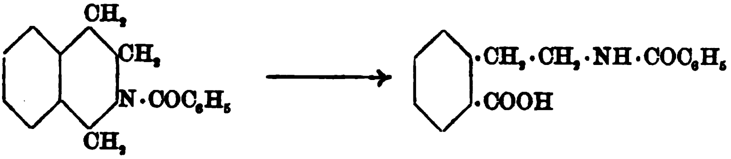
lsg. Brom. — Jodmethyl erzeugt aus dem Äthylindolinon *Pr-1n-Methyl-3-äthyl-2-indolinon*, ölige M., die nicht krystallisiert erhalten werden konnte und mit Brom bei 161° schm. gelbe Nadeln giebt, die mit alkoh. Kali eine purpurrote Lsg. liefern, in der freies Brom vorhanden ist. Es verhält sich daher ähnlich wie das vom Vf. früher (l. c.) beschriebene Tribrom-Pr-1n-methyl-3-methyl-2-indolinon. — *Pr-3-Phenyl-2-indolinon*, $C_{14}H_{11}NO$, aus dem Phenylhydrazid der Phenylessigs. (F. 169°) durch CaO erhalten, schwach rötliche, mikr., rhombenförmige Blättchen, F. 183°, von der Konstitution II.; es ist, wie die vorigen nicht am N methylierten Indolinone, in verd. SS. fast unl., l. in Kalilauge u. erzeugt mit FEHLING'scher Lsg. einen weißen Nd., ohne sie zu reduzieren; die Indolinonrk. mit konz. $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ ist bei dieser Verb. dunkelbraun. Ihr *Acetylprodukt*, farblose SS., schm. bei 103°, das *Monobromderivat*, bei 191°, verliert sein Br-Atom durch Erhitzen mit alkohol. Kali nicht. (Monatshefte f. Chemie **18**. 527—49. 30/9. [8/7.] Chem. Lab. D. Univ. Prag.) PROSK.

H. Wichelhaus, *Über Di-β-naphtochinonoxyd.* Während beim Erwärmen mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. α-Naphtochinon rasch geschwärzt wird u. nur amorphe, dunkelviolette bis braune Reaktionsprodd. ergiebt, Imidooxynaphtalin (erhalten durch Einw. von Luft auf β-Amido-α-naphtol) u. α-Nitroso-β-naphtol gar nicht verändert werden und β-Nitroso-α-naphtol zum Teil in Nitronaphtol umgewandelt wird, läßt sich β-Naphtochinon durch diese Oxydationsmethode leicht in ein *Oxyd*, $C_{20}H_{10}O_5$ (orangegelbe Nadeln aus Eg. oder Aceton, F. 245°) überführen, dem Vf. nebenstehende Konstitutionsformel zuschreibt. Die neue Verb. ist durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, mit W. *Hydrate* (hellrote Nadeln, bez. schwarze, körnige MM.) zu bilden, welche (vgl. DRP. 83042) Seide rotbraun, Wolle braun bis schwarz färben und bei Einw. verdd. Säuren wieder in das Oxyd zurückgehen.

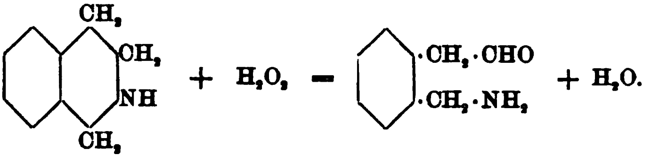


— Während die Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. lediglich *Phtalsäure* ergab, führte die Reduktion zu verschiedenen Prodd.: SO_2 oder $SnCl_2$ + HCl erzeugten ein Di-dioxynaphtalinoxyd, $C_{20}H_{14}O_5$, ein dunkelblaues, amorphes Pulver vom F. 130°, unl. in W., l. mit tiefroter Farbe in A. oder Ä., wl. in in Eg., Aceton, Bzl.; l. mit gelbgrüner Farbe in konz. Schwefels. unter B. einer Sulfos.; seine Acetylverb., $[C_{10}H_5(O\cdot COCH_3)_2]_2\cdot O$, krystallisiert aus A. oder Eg. und schm. bei 164—165°. Leitet man dagegen H_2S längere Zeit in die Eg.- oder Acetonlsg. des Oxydes ein und kocht hierauf das Prod. mit Eg., so erhält man ein *Diacetdioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(O\cdot COCH_3)_2$, vom F. 173°. — Das *Dioxim des Di-β-naphtochinonoxyds*, $C_{20}H_{12}N_2O_5$, ist gelb und in W. wl., das *Hydrazon*, $C_{26}H_{16}N_2O_4$ (F. 246°) krystallisiert aus A. und färbt Wolle und Seide gelb. — Beim Erhitzen des Oxydes mit Anilin auf 170—180° wird eine *Verbindung*, $C_{16}H_{11}NO_2$, gewonnen, die sich aus Eg. umkrystallisieren läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2199—2203. 26/10. [8/10.].) STELZNER.

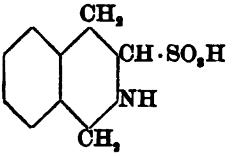
E. Maass u. **R. Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin* u. *Tetrahydroisochinolin.* Gemäß der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2777; **26**. 2991; **28**. 1459; C. **92**. II. 791; **94**. I. 278; **95**. II. 306) von WOLFFENSTEIN aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, daß die Aufspaltung des Piperidinringes zu Aminoaldehyden mittels H_2O_2 nur in den Fällen stattfindet, wo die NH_2-Gruppe zwischen zwei Methylen- oder zwischen einer Methylen- u. einer substituierten Methylengruppe steht, ergab nur das Tetrahydroisochinolin bei der Oxydation mit H_2O_2 einen Aminoaldehyd, nicht aber das Tetrahydrochinolin. — Weil die Vff. bei der Oxydation der Benzoylverbindung ihres Aminoaldehyds eine der BAMBERGER'schen o-Benzoylamidoäthylbenzoësäure — enstanden bei der Oxydation von Benzoyltetrahydroisochinolin mit $KMnO_4$:



(vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1206; C. **93**. II. 81) — nicht erhalten konnten, sondern unerwarteter Weise lediglich Benzoësäure aufzufinden vermochten, schliefsen sie, dafs die Einw. des H_2O_2 auf Tetrahydroisochinolin wie folgt verläuft:



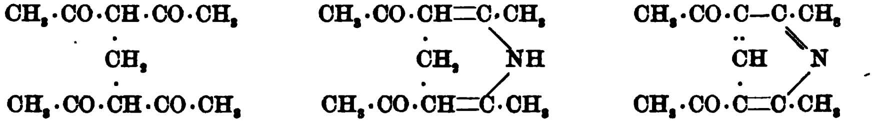
Der gewonnene *o-Aminomethylphenylacetaldehyd* (weifse Krystalle vom F. 76—77°) verharzt, bezw. polymerisiert sich leicht; Kp_{18}. 160—170°; reduziert Cu-, Ag- und Au-Salze sehr energisch; wird von Sn + HCl in *Tetrahydroisochinolin* zurückverwandelt. — Pikrat, $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 139°. — Benzoylverb., $C_9H_{10}NO \cdot (COC_6H_5)$, F. 106—108°. — Mit Na-Bisulfit vereinigt sich der Aminoaldehyd zu einer *Tetrahydroisochinolinsulfosäure* (Krystalle aus A.; F. 185—186°) der nebenstehenden Formel. — Letztere Rk. dürfte für die Darst. von Sulfosäuren der Pyridin- und Isochinolinreihe von Wichtigkeit sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2189—92. 25/10. [26/7.*] Organ. Lab. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.)



STELZNER.

M. Scholtz, *Über Diacetyllutidin*. Die kürzlich von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **297**. 71; C. **97**. II. 838) veröffentlichte Beobachtung, dafs Methenylbisacetylaceton beim Stehenlassen mit konz. wss. NH_3 in Diacetyllutidin übergeht, veranlafst den Vf., mitzuteilen, dafs er letztgenannte Verb. auch auf folgendem Wege erhalten hat: Man kondensiert Acetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Formaldehyd in Ggw. einer sehr geringen Menge von Piperidin (Verf. von KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. **281**. 25; C. **94**. II. 659) zu *Methylendiacetylaceton* (I.), einer sirupdicken, wasserhellen Fl., und leitet unter Eiskühlung in dessen alkoh. Lsg. NH_3 ein. Das hierdurch entstehende *Dihydrodiacetyllutidin* (II.) (gelbe, sehr lange, sternförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 198°; zwl. in W.; l. in h. verd., k. konz. HCl zu einer roten Fl.; Lsg. in konz Schwefels. orangerot, auf Zusatz von W. gelb) wird in eisgekühlter alkoh. Lsg.

I. II. II.



von salpetriger S. zu *Diacetyllutidin* (III.) oxydiert, von welchem noch Folgendes mitgeteilt wird. Grofse, farblose Tafeln aus Ä.; F. 72°. — Nitrat, $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HNO_3$. Kompakte Krystalle aus A.; F. 117° unter Zers.; sll. in W. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Stäbchen; F. 179°. — Au-Salz, $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HAuCl_4$. Sehr lange Nadeln oder Prismen aus verd. HCl; F. 167°. — Pikrat, $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Lange gelbe Nadeln. — Das Diacetyllutidin vereinigt sich sowohl mit einem als auch

mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu öligen *Hydrazonen*, welche jedoch folgende, gut krystallisierte Salze besafsen: $C_{11}H_{18}N(N_2H\cdot C_6H_5)_2\cdot HCl$. Nadeln aus A. — $C_{11}H_{18}NO(N_2H\cdot C_6H_5)\cdot HNO_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 180°. — $C_{11}H_{18}N(N_2H\cdot C_6H_5)_2\cdot HNO_3$. Feine, gelbe Nadeln aus Eg.; F. 232°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2295—99. 25/10. [2/10.] Chem. Institut der Univ. Breslau.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Cross und **Bevan**, *Die Kohlehydrate der Gerste.* In den Cerealien, und besonders in deren Stroh findet man eine Gruppe von Substanzen, welche mit konz. SS. Furfurol liefern, die Furfuroide. Durch Alkalien werden sie nicht wesentlich verändert. Man hat die Furfuroide als einen farblosen Gummi isoliert, welcher der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprach und 39—42% Furfurol lieferte. Charakteristische Rkk. kennzeichnen die Körper als Pentosen, so dafs Vff. die Formel $C_3H_6O_2<^{O}_{O}>CH_2$ aufstellen, welche einen Ausdruck für den Übergang von Pentosen zu Hexosen in der Pflanze darstellen würde. Besonders sind die Furfuroide der Gerste in verschiedenen Perioden untersucht und auch die vergärbaren Furfuroide bestimmt. (Journal of the Inst. of Brewing **1897**. 2; Mon scient. [4] **11**. II. 773—74.) HAEFCKE.

R. Warrington u. **C. F. Cross**, *Die Kohlehydrate des Getreidestrohs.* Es werden die Resultate mitgeteilt, welche bei den Unterss. von CROSS, BEVAN und SMITH (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 150; C. **97**. II. 544) erhalten worden sind. (British Assoc. [Section B]. Toronto Meeting; Chem. News **76**. 188. 15/10.) BODLÄNDER.

Richard Burián, *Über Sitosterin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Phytosterine.* Vf. teilt seine Unterss. über zwei der Phytosteringruppe angehörende Körper mit, die aus den bei der Müllerei abfallenden Roggen- und Weizenkeimlingen gewonnen und als Isomere des tierischen Cholesterins erkannt worden sind. Nur einer dieser Körper, das Sitosterin, konnte eingehender erforscht werden; der zweite war in so geringer Menge vorhanden, dafs ihn Vf. nur anhangsweise bespricht. Letzteren nennt Vf. *p-Sitosterin.* J. MAUTHNER und H. PASCHKIS haben bereits das Sitosterin in den Müllereiabfällen gefunden, ihre Resultate aber nicht veröffentlicht. Den Getreidekeimen wird durch Ä. das Fett entzogen, dieses mit alkoh. Kali verseift und die Seife mit $CaCl_2$-Lsg. in Kalkseifen übergeführt. Letztere, die das Phytosterin enthalten, werden mit W. gewaschen, getrocknet u. mit Aceton behandelt. Die Acetonmasse wird in Ä. gel., filtriert und mit salzsäurehaltigem W. geschüttelt, dann zur Entfernung der Fettss. mit Kalilauge mehrmals unterschichtet und schliefslich mit verd. Lauge geschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Ä. verbleibende Rückstand wird aus Methylalkohol, in dem das Sitosterin weniger l. ist, als in A., umkrystallisiert und schliefslich mehrmals aus 80%igem A. Man erhält weifse, fettglänzende Blätter, F. 137,5°, vom Aussehen des Gallensteincholesterins. Aus Ä. umkrystallisiert, erhält man krystallwasserfreie Nadeln, aus verd. A. krystallwasserhaltige Blätter; es l. sich in Ä., Chlf., Bzl., CS_2, ist wl. in k., ll. in h. A., liefert die LIEBERMANN-BURCHARD'sche Cholestolrk., ebenso die HESSE-SALKOWSKI'sche Rk. u. die SCHIFF'sche Probe mit HNO_3 und NH_3. — Weizen- u. Roggensitosterin verhalten sich hinsichtlich ihrer FF. und Acetate gleich. $[\alpha]_D$ des Sitosterins = —26,71° (Gallensteincholesterin $[\alpha]_D$ = —29,92°, ebenfalls in äth. Lsg.). Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Analysen der Derivate führten für das Sitosterin zu der von MAUTHNER und SUIDA vorgeschlagenen H-ärmeren Formel des Gallensteincholesterins, $C_{27}H_{44}O + H_2O$ (Monatshefte f. Chemie **15**. 362; C. **94**. II. 479). Letzteres ist als Isomeres des Sitosterins anzusehen. — Das Sitosterin addiert 2 Atome

Brom beim Auflösen in CS_2 und Behandeln mit einer ebensolchen Bromlösung; die Reinigung der Bromverb. ist schwierig. Das *Sitosterindibromid* bildet feine, verfilzte Nadeln, F. 98° (unscharf). Wie noch Vf. durch Brombestimmung aus den Dibromiden des Sitosterylacetats und des Sitostens nachweist, muſs aus der Bromaddition geschlossen werden, daſs das Sitosterinmolekül, wie dasjenige des Cholesterins, eine Äthylenbindung enthält. — *Sitosterylacetat*, kleine, weiſse Schüppchen, bei 124,5° erweichend, F. 127°; die Schmelze zeigt beim Erkalten kein Farbenspiel, wie diejenige des Cholesterylacetats. Die Elementaranalyse gab Zahlen, die am besten auf die Formel $C_{27}H_{43}O \cdot C_2H_3O$ passen. Das Acetat addiert Brom und bildet das durch geringe Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete *Dibromsitosterylacetat*. — *Sitosterylpropionat*, weiſse, cholesterylartige Blättchen, F. 108,5°, zeigt beim Erstarren seiner Schmelze kein Irisieren. — *Sitosterylbenzoat*, $C_{27}H_{43}O \cdot C_7H_5O$, aus Sitosterin und Benzoësäureanhydrid bei 190—200°, Lösen der Schmelze in Ä. und Ausfällen mit A. gereinigt, ll. in Bzl. und Ä., F. 145—145,5°, weist beim Erstarren der Schmelze ein rudimentäres Farbenspiel auf; die Krystallform, rechtwinklige Täfelchen, unterscheidet sich von derjenigen des Cholesterylbenzoats u. ähnelt der der übrigen Phytosterylbenzoate. — *Sitosterylchlorid*, $C_{27}H_{43}Cl$, aus Sitosteryl und PCl_5, durch Lösen in Bzl. u. Ausfällen mit A. gereinigt, erweicht bei 82° und schmilzt bei 87,5°. — *Sitosten*, $C_{27}H_{44}$, aus amylalkoh. Lsg. des Sitosterins mittels Na, Auskochen des Reaktionsprod. mit 95%igem A. dargestellt, farblose, breite Nadeln, schmilzt bei 61° C., bei langsamem Erhitzen nach vorausgehender Erweichung bei 60° u. sogar mitunter erst bei 67 bis 68° C. $[\alpha]_D$ (äth. Lsg.) = —38,79°. Sitosten addiert Brom, u. es entsteht *Sitostendibromid*, $C_{27}H_{44}Br$, das, wie alle hierhergehörigen Halogenderivate, unschön krystall. und keinen scharfen F. zeigt (Erweichung bei 70°, fl. bei 105—110° C.).

Das *p-Sitosterin* wurde aus den vereinigten alkoh. Mutterlaugen von der Darst. des Sitosterins erhalten u. durch Umkrystallisieren aus verd. A. gereinigt; es ähnelt dem Sitosterin u. Cholesterin und schm. bei 132,5°. Erst durch Überführen in das Acetat und Verseifung durch Natriummethylat erhielt es Vf. analysenrein, F. 127,5°. Seine Zus. ist $C_{27}H_{44}O$, $[\alpha]_D$ (äth. Lsg.) = —20,8°, das *Sitosterylacetat*, F. 115—120°. — *Dibrom-p-sitosterylacetat*, $C_{27}H_{43}Br_2O \cdot C_2H_3O$, erweicht bei 104,5° und schmilzt bei 112°.

Vf. stellt schlieſslich einen Vergleich des Sitosterins und p-Sitosterins mit den bereits bekannten Phytosterinen und deren Derivaten an u. stellt die Eigenschaften dieser Verbb. in einer Tabelle zusammen. Der Vergleich zeigt, daſs die beschriebenen Verbb. von den Phytosterinen aus anderen Pflanzen verschieden und vielleicht nur mit dem Gerstencholesterin Wallerstein's identisch sind. (Monatshefte f. Chemie **18**. 551—74. 30/9. [8/7.] Wien.) Proskauer.

A. Devarda, *Die Zusammensetzung der Samen von Runkelrüben (Futterrüben).* Vf. teilt die Ergebnisse seiner Unterss. von sieben Arten von Rübensamen mit. Es wurden die ganzen Samenknäuel (Fruchtschale und Kerne), welche vorher von allen anhängenden mechanischen Verunreinigungen befreit wurden, analysiert. Der Untersuchungsgang war der gewöhnliche Weg der Futtermittelanalyse; auſserdem wurde die Analyse der Asche ausgeführt. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 238—39.) Haefcke.

E. Schulze, *Über einen stickstoffhaltigen Bestandteil der Keimpflanzen von Ricinus communis.* Neben dem Glutamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1882; C. **96**. II. 495) findet sich in den etiolierten Keimpflanzen von Ricinus communis eine vom Vf. *Ricidin* genannte Verb., $C_{12}H_{18}N_2O_3$, welche sich mittels 95%ig. A. extrahieren läſst. Kleine, farblose Prismen aus A., F. 193°; zll. in h. W.; die wss. Lsg. wird durch Merkurisalze oder $AgNO_3$ nicht gefällt und giebt mit Phosphorwolframs. nur in Ggw. von HCl einen Nd. Beim Kochen mit Salzs. wird die Substanz nicht ver-

ändert; erwärmt man eine kurze Zeit mit konz. HNO_3, verdünnt dann mit W. und dampft ein, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der, mit Ammoniak betupft, sich rot (mit einem Stich ins Violette) färbt u. sich dann, unter Hinterlassung eines farblosen Körpers, in W. mit sehr beständiger Purpurfarbe löst. Beim Erwärmen des Ricidins mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefels. tritt Blausäuregeruch auf; in h. verd. NaOH ist die Substanz ohne Entw. von NH_3 l. — Das Ricidin ist in den Kotyledonen von Ricinuskeimpflanzen, welche mehrere Wochen im Dunkeln vegetiert haben, zu $3^1/_2$%, in dem hypokotylen Glied und der Wurzel zu 1% enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2197—98. 25/10. [8/10.] Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums Zürich.) Stelzner.

L. Jolly, *Beitrag zur biologischen Geschichte der Phosphate.* Vf. hat mittels einer Lsg. von Ammoniummolybdat in verd. HNO_3 in tierischen Geweben Phosphors. nachgewiesen. Durch mehrtägige Maceration der Gewebe in verd. HNO_3 wurde nachgewiesen, dafs die durch das Reagens bewirkte Gelbfärbung nicht eine Folge der Einw. der freien HNO_3 auf das Gewebe ist. Stücke vom Muskelgewebe und vom Rückenmark des Hammels wurden 4—5 Tage lang mit einer wss. Lsg. von Essigs. mehrfach behandelt, um die freien Phosphate zu entfernen. In den Lsgg. liefs sich Phosphors. nachweisen. Die so behandelten Gewebestücke wurden 4—5 Tage mit dem Molybdänreagens behandelt, wobei alle Teile der Gewebe die citronengelbe Farbe des Ammoniumphosphomolybdats annehmen. Die organisierten Gewebe wurden durch die mehrfachen Behandlungen nicht zerstört, sondern behielten ihre normale Struktur bei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 538—39. [11/10.*].) Hesse.

Emil Abderhalden, *Zur quantitativen Analyse des Blutes.* Vf. teilt Analysen vom Rinder- und Pferdeblute mit, die nach Bunge's (Z. Biolog. **12**. 191) u. Hoppe-Seyler's Methoden ausgeführt sind.

Rinderblut.

	1000 Gewichtsteile Blut enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Teile des defibrinierten Blutes enthalten:		1000 Teile Körperchen enthalten:
			325,5 Blutkörperchen. Darin:	674,5 Serum. Darin:	
Wasser	808,9	913,64	192,65	616,25	591,858
Feste Stoffe	191,1	86,36	132,85	58,249	408,141
Hämoglobin	82,0	—	82,0	—	251,92
Eiweifs	90,9	72,5	41,99	48,901	129,02
Zucker	0,7	1,05	—	0,708	—
Cholestearin	1,935	1,238	1,10	0,835	3,379
Lecithin	2,349	1,675	1,22	1,129	3,748
Fett	0,567	0,926	—	0,625	—
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0267	0,0133	0,0178	0,0089	0,0546
Natron	3,635	4,312	0,7266	2,9084	2,2322
Kali	0,407	0,255	0,2351	0,1719	0,722
Eisenoxyd	0,544	—	0,544	—	1,671
Kalk	0,069	0,1194	—	0,0805	—
Magnesia	0,0356	0,0446	0,0056	0,0300	0,0172
Chlor	3,079	3,69	0,5901	2,4889	1,8129
Phosphorsäure	0,4038	0,244	0,2392	0,1646	0,7348
Anorganische Phosphorsäure	0,1711	0,0847	0,1140	0,0571	0,3502

Pferdeblut.

	1000 Gewichtsteile Blut enthalten:	1000 Gewichtsteile Serum enthalten:	1000 Gewichtsteile defibrinierten Blutes enthalten:		1000 Gewichtsteile Körperchen enthalten:
			529,7 Blutkörperchen. Darin:	470,3 Serum. Darin:	
Wasser	749,02	902,05	324,79	424,23	613,15
Feste Stoffe	250,98	97,95	204,91	46,07	386,84
Hämoglobin	166,9	—	166,9	—	315,08
Eiweifs	69,7	84,24	30,08	39,62	56,78
Zucker	0,526	1,176	—	0,551	—
Cholestearin	0,346	0,298	0,206	0,140	0,388
Lecithin	2,913	1,720	2,105	0,8089	3,973
Fett	0,611	1,300	—	0,6113	—
Phosphorsäure als Nuclein	0,060	0,020	0,0506	0,0094	0,095
Natron	2,091	4,434	—	2,0853	—
Kali	2,738	0,263	2,6143	0,1237	4,935
Eisenoxyd	0,828	—	0,828	—	1,563
Kalk	0,051	0,1113	—	0,0523	—
Magnesia	0,064	0,045	0,0429	0,0211	0,0809
Chlor	2,785	3,726	1,0327	1,7523	1,949
Phosphorsäure	1,120	0,240	1,0072	0,1128	1,901
Anorganische Phosphorsäure	0,806	0,0715	0,7724	0,0336	1,458

Teilweise ist Rinderblut und Pferdeblut bereits von Bunge analysiert worden; die jetzt gewonnenen Resultate stimmen mit jenen überein, so dafs das Blut ein u. derselben Spezies konstante Zus. zu haben scheint, während das Blut verschiedener Tierarten sehr verschieden ist. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 521—31. 9/10. [15/7.] Basel, Lab. von Bunge.) Siegfried.

Gerolamo Gatti, *Das Lecithin in den Renalstrumen von Grawitz.* Vf. weist in einem operierten Falle 3,4735 % *Lecithin* in einem solchen Struma nach. Da, wie bekannt, auch die Nebennieren reich an Lecithin sind, so betrachtet Vf. den oben erbrachten Nachweis als eine Stütze der Ansicht, dafs diese Neubildungen sich von den Nebennieren ableiten. (Annali Chim. Farm. **26**. 443—48. 15/10. Turin. Univ.-Lab. f. Pharmakologie des Prof. P. Giacosa.) Fromm.

E. Schulze, *Über den Lecithingehalt einiger Pflanzensamen und einiger Ölkuchen.* Vf. verteidigt zunächst die Richtigkeit u. Zuverlässigkeit seiner bekannten, in Gemeinschaft mit Frankfurt u. Steiger ausgearbeiteten Methode der *Lecithinbestimmung.* Um durch zweimaliges Auskochen u. darauffolgendes Auswaschen mit h. A. das Lecithin aus den Pflanzensamen entweder vollständig oder doch bis auf einen nicht mehr in Betracht kommenden Rest extrahieren zu können, müssen freilich die Samenkörner sehr fein zerrieben sein. Sehr fettreiche Materialien müssen zunächst gröblich zerkleinert mit Ä. vom gröfsten Teil ihres Fettes befreit werden, um erst dann auf das feinste verrieben zu werden. Die fein verteilten Objekte dürfen aber auch während der Ausführung der Bestimmungen nicht diesen Grad der Feinheit verlieren. So klumpen z. B. Objekte, welche relativ reich an hygroskopischer Feuchtigkeit sind, leicht zusammen beim Behandeln mit nicht ganz wasserfreiem Ä. Statt des Äthylalkohols Methylalkohol zu verwenden, ist nicht ratsam, da nach Vf.'s

Verss. der letztere in der Siedehitze geringe Mengen von wasserfreiem Kalium- und Natriumphosphat auflöst. Vf. bestimmte nun neuerdings in Gemeinschaft mit M. MERLIS den Lecithingehalt in blauer Lupine, gelber Lupine, Wicke, Erbse, Linse, Weizen, Gerste, Mais, Buchweizen, Lein, Hanf, Kiefer, Fichte und Weifstanne. Am höchsten ist der Lecithingehalt bei den stickstoffreichen Leguminosensamen, bedeutend niedriger bei den Samen der Gramineen und der Ölpflanzen; auch die Koniferensamen enthalten relativ wenig Lecithin. Aufserdem wurden zur Unters. herangezogen Erdnufskuchen, Sesamkuchen, Leinkuchen, Kokoskuchen und Baumwollsamenkuchen. Der Lecithingehalt der Ölkuchen unterliegt starken Schwankungen. Er ist meist relativ niedrig, niedriger, als man es nach dem Lecithingehalt der Samen erwarten sollte. Entweder wird beim Auspressen des Öles aus den Samen ein beträchtlicher Teil des Lecithins mit dem Öl entfernt, oder diese Stickstoffverb. unterliegt während der Aufbewahrung der Ölkuchen partiell der Zers. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 203—14. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

E. Nawratzki, *Zur Kenntnis der Cerebrospinalflüssigkeit.* (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 532—54. — C. **97**. I. 1237.) SIEGFRIED.

L. Giunti, *Über die Oxydierbarkeit der Oxalsäure im Organismus der Mammiferen und Vögel.* Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Verss. wird Oxals. selbst und auch deren Natriumsalz einem Menschen, einem Hunde und einem Hahne dargereicht, u. zwar beim Hunde sowohl per os als auch durch eine Thiry-Vella-Fistel. Die erhaltenen Resultate stehen in Übereinstimmung mit denen, welche PIATROWSKI, BUCHHEIM und MARFORI an Mammiferen erhalten haben, widersprechen aber den Angaben von J. POHL (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **37**. 413; C. **96**. II. 388). Die Experimente mit dem Hahn ergeben dasselbe Resultat wie die von GAGLIO angestellten, nur sind die von GAGLIO gezogenen Schlüsse nicht auf die Mammiferen auszudehnen. Im ganzen werden nach den Verss. des Vfs. Oxals. und Natriumoxalat im Organismus der Mammiferen zum gröfsten Teile im Organismus der Vögel dagegen gar nicht oxydiert. (Annali Chim. Farm. **26**. 433—42. 15/10. Cagliari. Univ.-Lab. f. Pharmakologie und Materia medica.) FROMM.

Emil Häusermann, *Die Assimilation des Eisens.* BUNGE hat früher gezeigt, dafs neugeborene Tiere einen Eisenvorrat in ihren Organen aufgespeichert haben, der trotz des ausschliefslichen Genusses der eisenarmen Milch eine normale Hämoglobinbildung ermöglicht. Bei Beendigung der Laktation ist dieser Eisenvorrat erschöpft, es werden bei weiterer ausschliefslicher Milchnahrung die Tiere anämisch. Es wurden nun junge Ratten nach Beendigung der Laktation teils nur mit Milch und Reis, der noch eisenärmer als Milch ist, gefüttert, teils mit derselben Nahrung unter Zusatz von Eisenchlorid, bezw. Hämoglobin, teils mit natürlichem Futter: Früchten, Gemüse, Fleisch, Eidotter. Nach ungefähr einem Monate, nachdem die Tiere das Körpergewicht verdoppelt hatten, wurde der Hämoglobingehalt u. der Eisengehalt bestimmt. Diejenigen Ratten, welche Eisenchlorid aufser der eisenarmen Nahrung erhalten hatten, hatten wohl gegenüber denen, welche nur Milch und Reis gefressen hatten, mehr Eisen im Körper aufgespeichert, jedoch nicht mehr Hämoglobin gebildet. Die Hämoglobinbildung war gesteigert durch Hämoglobin u. vor allem durch die eisenhaltige, natürliche Nahrung. — Ähnliche Resultate wurden durch Verss. an Kaninchen und Hunden erhalten; von letzteren besafsen jedoch die, welche Eisenchlorid zur Nahrung erhalten hatten, einen gröfseren Hämoglobingehalt als die, welche nur eisenarmes Futter bekommen hatten.

Die Folgen länger fortgesetzter ausschliefslicher Milchnahrung. Drei junge Katzen desselben Wurfes wurden einen Monat nach beendigter Laktationszeit ausschliefslich mit Milch ernährt. Sie zeigten deutlich das Bild der Anämie:

Zunge, Rachen und Zahnfleisch waren kaum noch rötlich. Die Blutkörperchenzahl betrug bei der einen 2,2 Mill., bei den beiden anderen 5,9 und 5,3 Mill. Letztere hatte täglich zur Milch 0,01 g Fe erhalten. Bei zwei normalen, ausgewachsenen Katzen fand Vf. 8,1 und 9,7 Mill. Blutkörperchen. Nach zwei weiteren Monaten nahm bei reiner Milchnahrung das Körpergewicht von Woche zu Woche ab. — Schliefslich werden eine Reihe von Eisenbestimmungen in Nahrungsmitteln mitgeteilt: 100 g Trockensubstanz enthalten Milligramme Eisen: Reis, Japan, 1,0. Reis, Mailand, zweite Qualität 1,0. Gerstengraupen, gröbliches Korn, 1,4. Reis, Indien, 1,45. Gerstengraupen, feines Korn, 1,5. Weizenmehl, Nr. 0. Semmel 1,6. Reis, Karolina, 1,7. Reis, Karolina, zweite Qualität 2,4. Reis, Japan, zweite Qualität 2,5. Feigen 3,7. Himbeeren 3,9. Geschälte Haselnüsse 4,3. Rohe Gerste 4,5. Kohl, innere gelbe Blätter, 4,5. Geschälte Mandeln 4,9. Heidelbeeren 5,7. Erbsen 6,2. Schwarze Kirschen, ohne Steine, 7,2. Carotten 8,6. Kleie 8,8. Mandeln, braune Häute, 9,5. Rote Kirschen, ohne Steine, 10,5. Lucerne (grüne Blätter u. Stengel) 12,0. Braune Häute der Haselnüsse 12,7. Löwenzahn (Blätter) 14,3. Kohl, äufsere grüne Blätter, 16,5. Klee (Blätter) 19,0. Spargel 20,0. Die Samen der Cerealien, von der Samenschale, der sog. Kleie, befreit, sind somit die eisenärmste Nahrung. (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 555—92. 9/10. [22/7.] Basel. Lab. von BUNGE.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wutzdorff, *Die in Chromatfabriken beobachteten Gesundheitsschädigungen und die zur Verhütung derselben erforderlichen Mafsnahmen.* Vf. stellt die in der Litteratur vorhandenen Angaben über die bei der Chromatfabrikation beobachteten Gesundheitsschädigungen zusammen und bespricht hierauf den ursächlichen Zusammenhang der letzteren mit den Betriebsvorgängen, indem er den Betrieb von Chromatfabriken in seinen einzelnen Abschnitten verfolgt und den Einflufs desselben auf die Gesundheit der Arbeiter näher betrachtet. Den Erörterungen sind nicht nur Berichte, sondern auch die Ergebnisse von Besichtigungen einer Reihe von einschlägigen Betrieben seitens des Vfs., sowie im Gesundheitsamt angestellte Verss. zu Grunde gelegt. Letztere ergaben unter anderem, dafs der in der Fabrikluft vorhandene Salzstaub beträchtliche Mengen Chromat enthält, die unter Umständen wohl geeignet sein können, allmählich Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Die aus den Pfannen aufsteigenden Dämpfe erwiesen sich bei einigen Verss. ursprünglich als chromatfrei und wurden erst dadurch chromathaltig, dafs durch die Wirkung der Schornsteine etc. Chromatstaub aus den Betriebsräumen aufgesogen wurde. Bei Versuchen in einer anderen Fabrik glückte es jedoch, beim Absaugen des Dampfes die Anwesenheit der Chromate nachzuweisen. Die im Dampfe vorhandene Menge war nicht so grofs, wie diejenige im Staube. Trotzdem ist auch der Verbreitung der Chromate auf diesem Wege Bedeutung für das Zustandekommen von Gesundheitsschädigungen beizumessen.

Vf. bespricht schliefslich die zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen zu ergreifenden Mafsnahmen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 328—49.) PROSKAUER.

M. Frischmuth, *Über Weizenkleieextrakt („Frame-Food-Extrakt“).* Das Präparat wird auf rein mechanischem Wege aus Kleie gewonnen; es hat Pulverform, ist von schokoladenbrauner Farbe, fast geruchlos und von angenehmem Geschmack. Die Analyse, deren Gang eingehend beschrieben wird, ergab: 2,86% Gesamtstickstoff; 2,16% Proteïnstickstoff; 0,69% Amidstickstoff; 2,63% verdaulichen N; 0,23% unverdaulichen N; 48,66% Gesamtkohlehydrate; 6,813% Zucker; 25,64% Dextrin; 16,207% Stärke; 15,98% sonstige stickstofffreie Extraktstoffe; 9,57% W.; 7,68% Asche. Letztere enthielt: 3,129% P_2O_5; 0,195% SiO_2; 0,170% SO_3; 0,090% Cl; 2,520% K_2O; 0,130%

Na_2O; 0,802% MgO; 0,180% CaO; 0,092% Fe_2O_3. Vf. empfiehlt das Kleieextrakt als Zusatz zu Kakao, Mehl für Brot, Gebäck, Kaffee, Kindermehl, Arrowroot, Sago etc. (Pharm. Z. f. Rufsland **36**. 511—15. 1/9. St. Petersburg. Lab. d. Allerh. best. Pharm. Gesellsch.) HAEFCKE.

A. Rau, *Über den Aschengehalt von Gewürzen.* Der Gewürzhandel fühlt sich durch die angeblich rigorosen Anforderungen der bayerischen Chemiker betreffs des Aschengehaltes der marktfähigen Gewürze sehr beschwert. Seitens einer Anzahl von Gewürzmühlen wird eine Erhöhung der Aschengehaltsgrenzen verlangt auf: 8% bei schwarzem, auf 5% bei weifsem Pfeffer, auf 8% bei Zimmt, 7,5% bei Piment und 7,5% bei Nelken. — Ungereinigte Rohware zeigte:

	Schwarzer Pfeffer	Zimmt	Piment
Asche, Prozente	8,38	11,67	6,87
Sand, Prozente	3,26	8,21	—

Der hohe Aschengehalt rührt her von mangelnder Sorgfalt beim Einsammeln u. Trocknen der Rohware, wobei gröfsere Mengen von Erde u. Sand an den Gewürzen haften bleiben. — Durch Absieben von 1000 Säcken schwarzen Pfeffers betrug bei den verschiedenen Siebungen der Abgang im Mittel: 2,15—2,92—4,39% und der Aschengehalt des Abganges 39,3%. Der Abgang von 990 Ballen Zimmt betrug im Mittel: 12,56 und 17,35% mit einem Aschengehalt des Abganges von 48,7%. Von den durch Absieben gereinigten Gewürzen bestimmte Vf. den Aschengehalt:

	Zahl der untersuchten Proben	Aschengehalt. Mittel. Prozente	Aschengehalt. Maximum Prozente	Bemerkungen
Schwarzer Pfeffer	212	6,35	7,43	143 Proben mit 6—7% Asche
Zimmt	142	5,54	7,60	72 „ „ 5—6% „
Weifser Pfeffer .	155	4,00	4,95	99 „ „ 4—5% „
Piment	84	6,38	8,35	53 „ „ >6% „
Nelken	78	6,94	7,65	45 „ „ 6—7% „

Nach diesen Befunden möchte Vf. für eine Erhöhung der Aschengehaltsgrenzen bis zum eingangs erwähnten Betrag plaidieren, zumal mit Rücksicht auf die billigeren Gewürze zweiter u. dritter Qualität. — Bei der Probeentnahme in der Marktkontrolle ist besondere Sorgfalt erforderlich, da die schwereren sandigen Teile zu Boden sinken. Hierauf sind manche Beanstandungen wegen zu hohen Sandgehaltes zurückzuführen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 439—43. 24/9. [24/8.] Hanau. Öffentl. Lab. Vf.'s.) HEFELM.

A. Denaeyer, *Die Zusammensetzung der Fleischextrakte.* Nach den Analysen von KEMMERICH (Ztschr. physiol. Ch. **18**. 409; C. **94**. I. 296), STUTZER (Z. angew. Ch. **1895**. 157; **34**. 372; C. **95**. I. 894; II. 508), BRUYLANTS (Rev. intern. falsific. **8**. 158; C. **90**. I. 949) sollen in den Fleischextrakten erhebliche Mengen von Albumosen und Peptonen enthalten sein. Das ist nicht der Fall. Die Albumosen geben mit k. HNO_3 einen Nd., welcher sich bei schwacher Erwärmung wieder löst. Alle Peptone und Fleischextrakte, welche wahre Albumosen enthalten, geben diese Rk., was jedoch die Fleischextrakte von KEMMERICH, LIEBIG und BOVRIL nicht thun. Diese letzteren geben mit A. einen Nd., welcher keine Biuretrk. liefert u. aus Gelatine besteht. Der Extrakt BOVRIL hat allein einen gewissen Nährwert (48,87, wenn mageres Rindfleisch = 100), weil er Fleischpulver enthält. Vf. hat die Fleischextrakte LIEBIG und BOVRIL analysiert:

	Bovril	Liebig		Bovril	Liebig
Wassergehalt (110°) .	43,080	17,380			
Lösl. organ. Substanz.	34,840	63,430	In A. löslich: (Kreatin, Kreatinin, Taurin, Hypoxanthin, Milchsäure, Osmazon.)	23,320	43,170
			In A. unlöslich: (Gelatine)	11,520	20,260
Unl. organ. Substanz .	9,312	0,210	Fett	0,270	0,210
			Zellen und Muskelfasern von Fleisch	9,042	0,000
Mineralische Stoffe . .	12,768	18,980	Phosphorsäure . .	0,114	0,278
	100,00	100,00	Gesamtstickstoff . .	5,548	8,988

(J. Pharm. Chim. [6] **6**. 357—59. 15/10.) v. Soden.

P. Soltsien, *Marzipan*. Drei Marzipanmassen zeigten folgende Zus.:

	Wasser	Zucker	Öl	Wasser-, zucker- und ölfreie Mandelsubstanz
A., Prozente	14,51	40,92	30,05	14,52
B., Prozente	17,40	38,57	28,78	15,25
C., Prozente	15,45	41,22	29,71	13,62

Fremde Öle oder sonstige fremde Zusätze waren nicht nachzuweisen.

Vf. beanstandete diese Massen nicht, obwohl nicht $^2/_3$ Mandeln und $^1/_3$ Zucker verwendet wurden, weil dieses Verhältnis nicht ausdrücklich deklariert worden war. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 495—96. 8/10. [27/9.] Erfurt. Öffentl. Lab. Vf.'s.) Hefelm.

P. Soltsien, *Mischkaffee*. Unter diesem Namen wurde ein Gemisch von Kaffebohnen mit gerösteten Cotyledonen und Bruchstücken von teilweise entfetteten und gerösteten Samen der Arachis hypogaea verkauft. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 496. 8/9. [27/9.] Erfurt. Öffentl. Lab. Vfs.) Hefelmann.

Analytische Chemie.

H. Baubigny und **Paul Rivals**, *Verfahren zur Trennung und Destillation von Brom aus einem Gemenge von Alkalichlorid und -bromid*. Bei dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 859; C. **97**. I. 1172) mitgeteilten Verf. läfst sich die Menge des Br nur indirekt bestimmen. Da aber eine indirekte Bestimmung stets unvollkommen ist und keine Garantie bietet, so haben Vff. versucht, das Br mechanisch durch Kochen oder Einleiten von Luft zu entfernen. Letzteres Verf. ist leicht möglich. In einem Kolben mit langem Hals befindet sich ein doppelt durchbohrter Stopfen. Das eine Loch trägt das Ableitungsrohr, das andere ein bis auf den Boden reichendes, unten zur Vermeidung von Verstopfungen erweitertes Luftzuleitungsrohr. Genaue Beschreibung des App. soll später erfolgen. Zur Absorption benutzen Vff. eine 3—4%ige Alkalilauge. Dieselbe reinigt einen mit Br gesättigten Luftstrom, welcher mit einer Geschwindigkeit von $2^1/_4$ l pro Minute durch ein 3 mm weites Glasrohr hindurchgeleitet wird, vollkommen vom Brom.

Das Verf. zur Unters. des Gemenges gestaltet sich dann folgendermafsen: Das Gemenge wird zusammen mit der nötigen Menge Kupfersulfat und Wasser in einem Kolben bis zur Lsg. erwärmt, nach dem Abkühlen mit $KMnO_4$ versetzt und dann

der Kolben verschlossen. Dann wird die Absorptionsvorlage mit 3—5%ig. Alkalilauge vorgelegt, Luft eingeleitet und erwärmt. Um die Verdunstung der Fl. zu vermeiden, benutzt man einen mit W. gesättigten Luftstrom, indem man die Luft durch einen im gleichen Bad befindlichen, gröfseren, mit W. gefüllten Kolben streichen läfst. — Die alkal. Fl. des Absorptionsgefäfses wird nach beendigter Operation mit $AgNO_3$ u. reichlichen Mengen HNO_3 gleichzeitig versetzt, dann mit SO_2 alle O-Verbb. des Br zers., die Lsg. gekocht u. das AgBr bestimmt. — Der Rückstand im Kolben, welcher nur noch Cl enthält, wird in der früher angegebenen Weise behandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 527—30. [11/10.*].) Hesse.

S. W. Young, *Titration von Stannosalzen mit Jod.* $SnCl_2$ läfst sich in saurer Lsg. ebenso scharf jodometrisch bestimmen, wie nach Lenssen in neutraler oder alkal. Lsg. Man l. das Sn^{II}-Salz am besten mit verd. HCl, fügt Stärkelsg. hinzu u. titriert mit J bis zur Blaufärbung. Kautelen: Die Sn^{II}-Lsg. sei frisch bereitet und das KJ der J-Lsg. frei von Jodat. Da der Titer der J-Lsg. mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. leicht etwas zu hoch gefunden wird, so empfiehlt sich, die J-Lsg. mit $SnCl_2$-Lsg. zu stellen wie folgt: Man l. 0,2 reinstes $K_2Cr_2O_7$ in W., fügt frisch bereitete, der J-Lsg. ca. äquivalente $SnCl_2$-Lsg. bis zur völligen Reduktion der Chromatlsg. hinzu u. titriert den $SnCl_2$-Überschufs mit J-Lsg. zurück. Kennt man das Verhältnis von $SnCl_2$ zur J-Lsg., so ist das $SnCl_2$-Äquivalent der J-Lsg. leicht zu berechnen:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SnCl_2 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + SnCl_4.$$

Das Verf. ist brauchbar bei Ggw. von Jodiden, Bromiden und Fe-Salzen, welche bei dem $KMnO_4$-Verf. stören. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 809—12. Oktober. [15/7.] Stanford. Univ.) Hefelmann.

A. Seyda und **R. Woy**, *Über den Nachweis von Salpetersäure in Leichenteilen.* Bisher lagen Arbeiten über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen von HNO_3 in Leichenteilen, wie sie etwa nach Einatmung von Gasen zu erwarten sind, nicht vor, es wurde vielmehr nur der grobe Fall berücksichtigt, dafs gröfsere Mengen freier HNO_3 vorhanden sind. Beim Reinigen eines Gloverturms einer Schwefelsäurefabrik war ein Arbeiter durch das Einatmen nitroser Dämpfe tödlich verunglückt. — Die festen Leichenteile wurden in kleine Stücke zerschnitten, mit den fl. vereinigt, die Hälfte abgewogen, mit W. angerührt und in einem neuen, emaillierten Topf 24 Stunden digeriert. Nach Filtrieren durch Watte und nochmaliger Extraktion des Unl. wurden die Filtrate aufgekocht, mit CaO alkal. gemacht und auf dem Wasserbade zur Sirupskonsistenz eingedampft, das Residuum in 90%igen A. eingegossen, das geklärte Gemisch filtriert, schliefslich der A. auf sd. Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde konz., nochmals aufgekocht und nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. — Der inzwischen mkr. und chemisch geprüfte Harn zeigte keinen Zucker, dagegen viel Eiweifs und wenig Epithelzellen u. Harncylinder. Die Griess'sche Rk. auf N_2O_3 fiel negativ aus, durch Dest. von Harn mit verd. H_2SO_4 und Auffangen des Destillates in verd. NaOH-Lsg. konnte jedoch N_2O_3 nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 durch ZnJ_2-Stärke, Phenylendiamin u. Griess'sches Reagens in minimalen Mengen nachgewiesen werden. — Zur Prüfung auf HNO_3 wurde versucht, die HNO_3 in NO u. dieses in N_2O_3 überzuführen. Eine wesentlich verstärkte Intensität der N_2O_3-Rk. mufste die Ggw. von HNO_3 beweisen. Ein Kjeldahl-Kölbchen aus Schott'schem Glase von 150 ccm Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein kleiner Tropftrichter mit dem zu untersuchenden Harn eingeführt wurde, in dessen anderer Bohrung sich ein langes, S-förmig gebogenes Glasrohr, wie beim Schlösing-Schulze'schen Verf., befand. Vor dem Ende dieses Rohres war an der zweiten Biegung eine Kautschukverb. mit starker Klemme eingeschoben, um den App. luftdicht abschliefsen zu können. Der sich aufwärts biegende Teil war mit Hg bedeckt

und konnte unter solchem in einen mit Hg gefüllten kleinen Scheidetrichter, in dem sich etwas W. und NaOH-Stückchen befanden, eingeführt werden. Das KJELDAHL-Kölbchen wurde mit $FeCl_2$-Lsg. beschickt, durch Sd. dieser Lsg. sämtliche Luft aus dem App. ausgetrieben, nach Schlufs der Klemme und geringer Abkühlung 20 ccm Harn und 20 ccm 20%ig. HCl eingesogen, langsam angewärmt und nach entstandenem Überdruck im Kölbchen die Klemme geöffnet und das Rohr in den Scheidetrichter eingeführt. Die ganze Vorlage wurde durch Eiswasser gekühlt. Nach beendeter Gasentw. wurde das Zuleitungsrohr aus dem Scheidetrichter entfernt, dieser mit einem O-Gasometer verbunden u. durch Einleiten von O das Hg aus dem Scheidetrichter verdrängt, der Hahn geschlossen, der Trichterstopfen unter Hg aufgesetzt und tüchtig geschüttelt. Das alkal. W. aus dem Scheidetrichter wurde filtriert und zur Prüfung auf N_2O_3 benutzt. Die Rk. trat in verstärktem Mafse auf, also mufste HNO_3 im Harn vorhanden gewesen sein. — Zur quantitativen N_2O_5-Bestimmung wurde die gleiche SCHLÖSING-SCHULZE'sche Methode benutzt, der verwendete Apparat aber unter Anlehnung an die WAGNER-KONINCK'schen Vorschläge etwas modifiziert. Der Zuflufsscheidetrichter wurde bis in die Fl. hineingeführt, das Überleitungsrohr so lang gewählt, dafs es eine vertikale Höhe von 1 m erreichte, so dafs ein Zurücksteigen des Hg selbst bei Luftleere des Kochkölbchens unmöglich war. Das Ende des Rohres war nach KONINCK (Z. anal. Ch. **33**. 202; C. **94**. I. 1011) geformt. Das Gas wurde über W. im Eudiometer aufgefangen. — In gleicher Weise wie der Harn wurden die wss. Extrakte der Eingeweide, des Gehirns etc. behandelt. Durch blinde Verss. wurde die geringe, aus dem App. nicht entfernbare Luft ermittelt und bei den eigentlichen Bestimmungen abgezogen. Es fanden sich A. im Verdauungstraktus 27,8 mg, B. in Herz und Lunge 11,4 mg, C. in Milz, Nieren, Leber 2,2 mg, D. im Gehirn 0,0 mg und E. im Harn 14,5 mg N_2O_5, im ganzen also 55,9 mg N_2O_5. — Die in den Lehrbüchern von DRAGENDORFF und BAUMERT angegebenen Verff. zur N_2O_5-Bestimmung versagen bei Ggw. geringer Mengen der S. vollständig. Denn durch wiederholtes Abdampfen der Teile mit NaOH- oder $Ca(OH)_2$-Lsg. wird bei N_2O_5-freien Leichenteilen niemals ein NH_3-freies Destillat erhalten, die nachfolgende Reduktion von N_2O_5 durch Metalle zu NH_3 ist daher nie beweiskräftig. (Z. für öffentl. Ch. **3**. 487—93. 8/10. [26/9.] Breslau. Öff. Lab. d. Vff.) HEFELMANN.

P. Wagner, *Untersuchungen über die Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit der Thomasmehle.* BÜCKING und LINCK haben in den Thomasschlacken (Stahl und Eisen **1887**. 245; C. **87**. 562) folgende drei Mineralien festgestellt: 1. ein hexagonal krystallisierendes Mineral, welches sie als apatitähnlich bezeichnen, und welches rein 36,8% P_2O_5 enthält; 2. ein monoklines Mineral von blauer Farbe und starkem Diamantglanz, welches der Analyse nach aus $4Ca_3P_2O_8 + 3Ca_2SiO_4$ zu bestehen scheint u. rein 31,2% P_2O_5 besitzt; 3. ein rhombisches Mineral von gelblicher Farbe, dessen Zus. sich annähernd mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt und rein 38,8% P_2O_5 enthält. Vf. stellte sich aus einer grofskrystallinischen Schlacke diese Materialien isoliert her und prüfte ihr Verhalten gegenüber WAGNER'scher Citratlsg. Es stellte sich heraus, dafs das unter 1. beschriebene Mineral bei weitem die geringste Citratlöslichkeit hat (Gesamtphosphors. : Citratl. P_2O_5 = 100 : 60). Die Mineralien 2. u. 3. haben ziemlich gleiche Citratlöslichkeit (100 : 85,42 und 100 : 88,75). Die in neuerer Zeit gewonnenen Schlacken enthalten bedeutend weniger von der hexagonalen Substanz, als die früheren. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 227—30. Northeim.) HAEFCKE.

Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche, *Zur Untersuchung der Thomasphosphatmehlproben.* Der Ausschufs für Düngemittel teilt in drei Tabellen die Resultate der Unterss. mit, welche zur vergleichenden Prüfung der WAGNER'schen Molybdänmethode (Chem.-Ztg. **19**. 1419; C. **95**. II. 661), der BÖTTCHER'schen Citratmethode (Chem.-Ztg. **21**. 168; C. **97**. I. 666) und der Me-

thode Mach-Passon (Z. angew. Ch. **1896**. 129; C. **96**. I. 868) innerhalb des Verbandes angestellt worden sind. Die beiden ersteren Methoden ergaben gut übereinstimmende Resultate. Es sollen deshalb beide noch durch fernere Unterss. verglichen werden. (Landw. Vers.-Stat. **49**. 231—38.) Haefcke.

Henryk Wdowiszewski, *Schnelle Phosphorbestimmung*. Der Vf. fand in einer Reihe von Verss., dafs man nur durch Schütteln einen vollständigen Nd. von pyrophosphorsaurem Ammonmagnesium erhält, und empfiehlt daher folgendes Verf. zur Phosphorbestimmung, das nur 4 Stdn. dauert: 2 g Roheisen, in 30 ccm Salpeters., D. 1,2, gel., werden auf 50 ccm mit H_2O verd. und von der ausgeschiedenen Kiesels. und dem Graphit abfiltriert. Die Lsg. wird auf das ursprüngliche Vol. eingedampft, mit Chamäleon oxydiert, mit HCl versetzt und nach dem Erkalten mit NH_3 neutralisiert. Nach dem Erwärmen auf 60° wird mit Molybdänlsg. versetzt u. der gelbe Nd. 5 Min. lang geschüttelt, abfiltriert, mit 10%ig. salpetersaurem Ammonium gewaschen und in NH_3 gel. Diese Lsg. wird mit HCl versetzt, um zu neutralisieren, dann werden einige Kubikzentimeter Magnesiamischung u. NH_3 im Überschufs hinzugefügt. Nachdem der geschlossene Kolben $^1/_4$ Stde. im Eis oder Schnee gestanden, wird 5 Min. stark geschüttelt und sogleich filtriert. Der ausgewaschene, eine Stunde lang getrocknete Nd. wird im gewogenen Platintiegel allmählich verbrannt, geglüht und gewogen. (Stahl u. Eisen **1897**. 814—15. 1/10. [August.] Chem.-mech. Lab. der Eisenhütte Kulebaki.) Roth.

Harry Brearley, *Eine Modifikation der Cyanidtitration des Kupfers*. Zur Erkennung des Endpunktes der Titration von Kupferlsgg. mit Cyankalium schlägt der Vf. die Verwendung von Jodsilber, resp. von Jodkalium mit Silbernitrat vor. Das Jodsilber darf erst zugesetzt werden, nachdem ein Überschufs von Cyanidlsg. vorhanden ist, der dann mit Silbernitrat zurückgemessen wird. Solange noch Kupfer im Überschufs vorhanden ist, reagiert das Jodsilber ebenso leicht oder leichter mit dem Cyanid, als die ammoniakalische Kupferlsg., so dafs die Trübung durch Jodsilber eher verschwindet, als die Blaufärbung. Es ist weit zweckmäfsiger, die Kupferlsg. vor der Titration durch Natriumcarbonat alkal. zu machen, als durch Ammoniak. Auch bei Anwendung von Natriumcarbonat darf man das Jodid erst zusetzen, nachdem die Lsg. überschüssiges Cyankalium enthält. Bei Anwendung von Natriumcarbonat statt Ammoniak ist die Endrk. schärfer, u. das Jodsilber setzt sich weniger leicht mit dem Kaliumkupfercyanid um. Eine Variation in der Gröfse des Alkaliüberschusses beeinflufst bei Ggw. von Ammoniak den Cyanidverbrauch ziemlich beträchtlich, während ein Überschufs von Natriumcarbonat den Verbrauch wenig ändert. Auf den Endtiter hat bei Anwendung von Ammoniak wie von Natriumcarbonat das Volum der Lsg. einen erheblichen Einflufs, indem in konzentrierterer Lsg. mehr Cyanid verbraucht wird. Ein grofser Überschufs von Cyanid vor der Zurückmessung mit Silbernitrat ist in Natriumcarbonatlsgg. ohne Einflufs, in ammoniakalischer Lsg. aber sehr störend. Die Ggw. fremder Alkalisalze ist bei Anwendung von Natriumcarbonat von geringerer Bedeutung, als in ammoniakalischer Lsg. — Ggw. von Eisen und Aluminium stört die Titration nicht; nur ist bei Ggw. von Eisensalzen das Verschwinden der Blaufärbung als Zeichen eines Überschusses von Cyankalium nicht anzuwenden. Bei Ggw. von Manganchlorür erhält man zu niedrige Werte. Der Endtiter mit Jodsilber ist nur dann deutlich, wenn man das durch überschüssiges Natriumcarbonat gefällte Kupfercarbonat mit Salzs. auflöst. Bei Anwendung von Salpeters. u. in geringerem Grade von Essigs. oder Schwefels. verfärbt sich das Jodsilber und giebt eine tintenartige Suspension, welche die Erkennung des Endpunktes erschwert. (Chem. News **76**. 189—91. 15/10.) Bodländer.

P. Soltsien, *Zur Prüfung der Margarine auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl*. Zu der Ausführungsverordnung des deutschen Gesetzes vom 15/6. 1897

bemerkt Vf. zunächst, dafs die Prüfung der Margarine auf Sesamöl nicht durch Polizeibeamte ausgeführt werden kann. Ferner wird darauf hingewiesen, dafs beim Ausschütteln etwaiger zugesetzter Teerfarbstoffe mit HCl die nachfolgende Rk. mit Furfurol sehr geschwächt wird. Bekanntlich färbt sich beim Schütteln von Sesamöl mit Zucker- oder furfurolhaltiger HCl nicht das Öl, sondern die S. rot. Aus dem Verhalten des mit HCl ausgeschüttelten Fettes bei den Sesamölrkk. könnte irrtümlicherweise gefolgert werden, dafs der Sesamölzusatz zu gering war. Vf. empfiehlt, wenn die Prüfung des ausgeschüttelten Fettes kein ganz sicheres Resultat giebt, eine Kontrollprüfung mit $SnCl_2$-Lsg. des DAB. vorzunehmen, und zwar direkt mit dem filtrierten h. Fette. Etwa gleiche Voll. des letzteren und des Reagens werden im Probierglas einmal (nicht öfter) durchgeschüttelt und das Glas so lange in ein sd. Wasserbad gesenkt, bis sich die $SnCl_2$-Lsg. oben abgeschieden hat. Etwa der Margarine zugesetzte Farbstoffe, wie Methylorange und Tropäolin, werden hierbei entfärbt, wirken somit nicht mehr störend (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 494—95. 8/9. [27/9.] Erfurt. Öffentl. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

O. Grosse, *Über Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken.* Vf. untersuchte aus drei Glasfabriken je zwei Proben solcher Ndd., und zwar wurde je eine Probe möglichst nahe am Ofen — also bei hoher Temperatur —, die andere nahe am Schornstein — also bei tieferer Temperatur — entnommen. 1. Aus der Hohlglashütte von SCHREIBER und Neffen in Fürstenberg a. O.: a. Probe, am Ofen entnommen; reinweifs; zusammenhängende, krystallinische M.; Zus.: 96,66% SiO_2; 0,13% Fe_2O_3; 1,76% Al_2O_3; 1,25% CaO. Ein Gemisch von Silikaten und freier SiO_2. — b. Probe, an einer Stelle von tieferer Temperatur entnommen: dunkelrotbraun; zusammenhängende, deutlich wahrnehmbare, harte Krystalle; Zus.: 9,60% SiO_2; 13,70% Fe_2O_3; 9,61% Al_2O_3; 1,60% $Al_2(SO_4)_3$; 1,95% $Fe_2(SO_4)_3$; 8,21% $CaSO_4$; 54,36% $Na_2S_2O_7$. — 2. Ndd. aus der gräflich SCHAFFGOTT'schen Josephinenhütte in Schreiberhau: Beide Proben waren staubfein verteilt; auch u. Mkr. keine Krystalle zu erkennen; beide l. in verd. w. Salzs. vom D. 1,01, wobei der beigemengte Sand zurückblieb. Zus.: a. 13,03% $CuAs_2O_6$; 13,70% $PbSO_4$; 13,94% Sand; 0,42% $CuSO_4$; 0,62% $Fe_2(SO_4)_3$; 2,50% $CaSO_4$; 56,05% K_2SO_4; Spuren Cl. — b. 2,57% Sand; 17,27% $PbSO_4$; 14,93% $CuAs_2O_6$; 0,24% $CuSO_4$; 0,15% $Fe_2(SO_4)_3$; 2,09% $CaSO_4$; 61,96% K_2SO_4; Spuren Cl. — Berechnet man auf gleichen Sandgehalt, so haben beide Proben gleiche Zus. — 3. Proben aus der Farbenglasfabrik von E. GROSSE in Wiesau (Kreis Sagan). — Probe a., bei höherer Temperatur entnommen. Zus.: 16,00% Sand; 2,73% $PbSO_4$; 13,26% $CuAs_2O_6$; Spuren Mn_2O_3; 7,32% Fe_2O_3; 0,94% $CuSO_4$; 0,55% $Fe_2(SO_4)_3$; 20,74% $CaSO_4$; 29,71% $Na_2S_2O_7$; 6,97% Na_2SO_4; Spuren Cl. — Probe b. war bei tieferer Temperatur entnommen u. deshalb durch fein verteilten C schwarz gefärbt. Zus.: 18,40% Sand und Kohle; 1,93% $PbSO_4$; 0,42% $CuAs_2O_6$; 4,21% Fe_2O_3; Spuren Mn_2O_3; 2,78% $CuSO_4$; 21,02% $Fe_2(SO_4)_3$; 19,86% $CaSO_4$; 10,02% $Na_2S_2O_7$; 19,24% Na_2SO_4; Spuren Cl. — Vf. erklärt die B. der Ndd. als eine Folge der Verflüchtigung bestimmter Substanzen, welche sich an kälteren Stellen wieder niederschlagen, u. zwar sucht er die erste Ursache in Chloriden. Der ganze Prozefs zur B. der fraglichen Ndd. läfst sich in 5 Stadien zerlegen:

1. B. der Chloride im Hafen (aus chlorhaltigen Materialien).
2. Sublimation der Chloride aus dem Hafen in den Kanal.
3. Einw. der SO_2 auf die Chloride: B. der Sulfate.

4. Steigerung der Temperatur: Teilweise Zers. der Sulfate.
5. Einw. der arsenigen S.: B. der Arseniate.

Es ist den Fabrikanten anzuraten, noch mehr als bisher auf chlorfreie Materialien Wert zu legen. (Chem. Ind. **20**. 430—34. Berlin. Technolog. Lab. der kgl. techn. Hochschule.) HAEFCKE.

J. R. Williams, *Über die Behandlung von Batterieschlämmen.* Bei der Aufbereitung der Golderze von Transvaal läfst man die Trüben nach Abscheidung der Schliege in Gefäfse laufen, in denen sie durch Zusatz von Kalkmilch geklärt werden. Der flockige Nd. setzt sich schnell ab, und das W. läuft klar ab. Der Nd. enthält etwa 10°/₀ W.; er wird mit 0,61°/₀iger Cyankaliumlsg. extrahiert, und das Gold wird auf dem üblichen Wege gewonnen. Das Verf. ist mit ausgezeichnetem Erfolge in den Betrieb eingeführt worden. (Chem. and Metall. Soc. of South Africa. [17/7.*]; Chem. News **76**. 192—93. 15/10.) BODLÄNDER.

Walther Lippert, *Zur Analyse der Leinöle und Leinölfirnisse.* Vf. polemisiert weiter gegen die von AMSEL (Z. angew. Ch. **1895**. 73; C. **95**. I. 624) vorgeschlagene Methode und speziell gegen die sogenannten Wasserreaktion. Es werden in zwei Tabellen 36 Versuchen aufgeführt, deren Resultate und Besprechung allerdings die der Wasserrk. von AMSEL nachgerühmte Sicherheit sehr in Zweifel stellen. (Z. angew. Ch. **1897**. 655—57. 15/10. [Sept.] Halle a. S. Lab. d. Lack- u. Firnisfabrik F. A. LIPPERT.) HAEFCKE.

Amsel, *Über ungekochte Leinölfirnisse.* Vf. verteidigt sich gegen die Angriffe LIPPERT's (S. 991) und hält nach wie vor die Unterscheidung in „gekochte" und „ungekochte" Leinölfirnisse aufrecht. Gleicherweise will es ihm nicht möglich erscheinen, dafs LIPPERT in einem mit Braunstein gekochten Firnis nach der Verseifung auf Wasserzusatz eine milchige Trübung, und umgekehrt in einem aus Bleimanganresinat durch Erhitzen auf 150° dargestellten eine klare Wasserlsg. erhalten hat. Im übrigen will Vf., um einen sicheren Schlufs auf die Reinheit eines Firnisses ziehen zu können, neben der Wasserrk. noch die Bestimmung der Verseifungszahl haben, welche beide von einander nicht zu trennen sind; aufserdem die Bestimmung des Alkohollöslichen, der Mineralstoffe u. der Trockenfähigkeit, sowie die der Säurezahl und der Zinkweifsrk. (Chem.-Ztg. **21**. 870.) HAEFCKE.

Josef R. Michler, *Raffinierung der Mineralöle mit Wasserglas.* Man läfst die Spindel- bis Cylinderöle auf 20—30° in den Klärbassins abkühlen, wobei sich das W. abscheidet. Hierauf läfst man in die im Säurebottich befindlichen Öle unter Einblasen von Luft 66°/₀ig. H_2SO_4 einfliefsen, um einerseits gewisse Bestandteile zu lösen, andererseits solche zu oxydieren. Die nicht im Säureteer abgeschiedenen, sondern im Öl gel. bleibenden Oxydationsprodd. werden beim Laugungsprozefs entfernt. A. M. VILLON's Chlorochromsäureverf. als Ersatz des H_2SO_4-Verf. hat Vf. nicht bewährt gefunden. Beim Laugungsprozefs mit Na_2CO_3- oder NaOH-Lsg. wird die Klärung oft stark oder ganz verhindert, so dafs man zu unökonomischen Zusätzen wie NaCl, Ä., alkohol. NaOH-Lsg., Bzn., $MgCl_2$ etc. seine Zuflucht nahm. Wasserglas als Neutralisationsmittel ruft diese Übelstände nicht hervor. Die Vorteile des Verfs. sind folgende: 1. kann man bei schweren Ölen mit einem geringeren Prozentsatz H_2SO_4 arbeiten, wobei man zwar dunkle Öle erhält, die aber durch die entfärbende Eigenschaft der ausgeschiedenen SiO_2 in helle Öle verwandelt werden; 2. setzt sich die Emulsion infolge der ausfallenden SiO_2 sehr rasch ab. (Chem.-Ztg. **21**. 853—54. 13/10.) HEFELMANN.

Schlufs der Redaktion: den 9. Nov. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 22. 1. Dezember.

Apparate.

Leopold Singer, *Über das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter.* Vf. hat den kürzlich von WISCHIN (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **4.** 89; C. **97.** I. 1136) beschriebenen LAMAMSKY'schen Apparat einer eingehenden Prüfung unterworfen. Als spezifischen Vorteil gegenüber dem ENGLER'schen App. erkennt Vf. nur die Druckkonstanz an, welche bei Nutzanwendung auf die verschiedenen Öle Zahlen gewinnen läfst, welche die Beziehungen der spezifischen Zähflüssigkeit korrelativ viel objektiver darstellen. Diesem Vorteile stehen eine Reihe von Nachteilen gegenüber, die sich allerdings zum Teil durch kleine techn. Änderungen leicht beseitigen lassen. So erscheint es nötig, ein Lot, eine Niveaumarke u. eine Füllöffnung im Deckel anzubringen, die Auslauföffnung zu platinieren u. a. m. Im Ganzen und Grofsen ist die Arbeit mit dem LAMANSKY'schen App. nach einiger Übung glatt und einfach und bedarf aufser den in der „Anleitung" wiedergegebenen Kautelen zur Erhaltung der Druckkonstanz keiner besonderen Vorsichtsmafsregeln. Bei Schaffung eines einheitlichen Normalapp. für die Viskositätsprüfung der Mineralöle ist der LAMANSKY-NOBEL'sche App., weil er objektivere Werte liefert als der ENGLER'sche, in erster Linie zu empfehlen. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **4.** 243—46. 20/9. [August.] Mezötelegd.) HEFELMANN.

J. Katz, *Ein verbesserter Perforator zum kontinuierlichen Auslaugen von Flüssigkeiten.* Vf. empfiehlt seinen App. (Fig. 86), welcher nach Art des SOXHLET'schen Extraktionsapp. konstruiert ist, an Stelle des Perforators von v. LEDDEN-HULSEBOSCH (vergl. ELLENBERGER und MORPURGO S. 59 und 60). Die Gebrauchsweise des App. (Lieferant: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig) ist aus der Figur ersichtlich. (Pharm. Ztg. **42.** 708. 16/10.) V. SODEN.

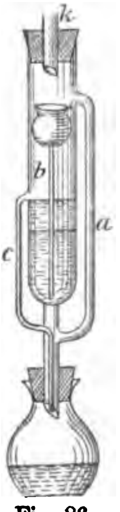


Fig. 86.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Rivals, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit der Trichloressigsäure.* Die nach dem Verf. von BOUTY erhaltenen Messungen für Verdünnungen zwischen $v =$ 1 l und $v =$ 128 l bei 16° wurden zuerst auf den Widerstand von einer KCl-Lsg. (32 l) und dann auf Hg bei 0° bezogen. Wird für die molekulare Leitfähigkeit der KCl-Lsg. bei 16° der Wert $\lambda = 107{,}2 \times 10^{-7}$ angenommen, so ergeben sich folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit μ der Trichloressigsäure:

v	$\mu \cdot 10^{-7}$	v	$\mu \cdot 10^{-7}$	v	$\mu \cdot 10^{-7}$
1 l	178,3	4 l	260,6	16 l	289,5
2 l	226,4	6 l	268,5	32 l	304,3
3 l	247,5	8 l	279	128 l	317

Nun ist $\mu = 331{,}7 \times 10^{-7}\left(1 - \frac{0{,}463}{\sqrt{v}}\right)$. Nimmt man für μ_∞ den Wert $331{,}7 \times 10^{-7}$ an, und setzt man $m = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, so stellt also m die Menge der dissociierten S. dar, und ist:

$$(1) \quad m = 1 - \frac{0{,}463}{\sqrt{v}}.$$

Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 240; C. **96**. II. 577) gemessene Lösungswärme der Trichloressigs. kann durch die Formel:

$$(2) \quad Q = 3{,}38 \text{ Cal.} \left[1 - \frac{4}{7 \cdot \sqrt{v}}\right]$$

dargestellt werden. Aus den beiden Gleichungen (1) und (2) ergiebt sich also, daſs m und Q lineare Funktionen von $-\frac{1}{\sqrt{v}}$ sind. Die Verdünnungswärme der Trichloressigs. ändert sich also proportional dem Gehalt an dissociierter S. Das Verhältnis $\frac{\Delta Q}{\Delta m}$ der Veränderung von Q zur entsprechenden Veränderung der dissociierten S. ist nach Gleichung (1) u. (2) gleich 4,17. Also ist die molekulare, elektrolytische Dissociationswärme der Trichloressigs. gleich +4,17 Cal. Berechnet man zur Bestätigung die Neutralisationswärme der S. durch KOH, so ergiebt sich der Wert +14,41 Cal., während direkt der Wert +14,25, resp. +14,75 Cal. gefunden wurde. Diese interessante Übereinstimmung der durch zwei thermochemische Methoden und eine elektrische Methode erhaltenen Resultate ist unabhängig von jeder Theorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 574—76. [18/10.*].) HESSE.

G. Carrara und **U. Rossi**, *Elektrische Leitfähigkeit einiger Basen mit gemischter Funktion und ihrer Chlorhydrate* (vgl. S. 937). Aus der Leitfähigkeit der salzsauren u. bromwasserstoffsauren Salze mehrerer Basen bei verschiedenen Verdünnungen wurde der Grad der Hydrolyse dieser Salze in wss. Lsgg. bestimmt. Die Leitfähigkeiten der Salze von *Betaïn*, *Dimethyltetin*, *Diäthyltetin* und *Dimethyl-α-propionyltetin* sind in verdünnten Lsgg. wenig von den Leitfähigkeiten der Salzs. u. der Bromwasserstoffs. verschieden, woraus sich ergiebt, daſs die Salze fast vollständig hydrolysiert sind. Sehr gering ist die Hydrolyse der Salze von *Diäthylselenetin* und von *Dimethyl-β-propionyltetin*. Der salzsaure und bromwasserstoffsaure *Äthyläther von Dimethyltetin* ist in wss. Lsg. fast gar nicht hydrolysiert. Dem entspricht es auch, daſs die freien Basen um so gröſsere Leitfähigkeit besitzen, je weniger ihre Salze hydrolysiert sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. 208—16. 3/10.) BODLÄNDER.

Fréd. Swarts, *Über den Atomrefraktionsindex des Fluors.* Zur Festsetzung der Atomrefraktion des Fluors bestimmte Vf. den Molekularrefraktionsindex seiner Verbb. und subtrahierte hiervon die Atomrefraktionsindizes der anderen in die Verb. eingetretenen Elemente, welche für Lichtstrahlen gleicher Brechbarkeit genau festgestellt wurden. Der Molekularrefraktionsindex wurde nach der Formel von LORENZ

(I.) berechnet, welche besser als die empirische Formel von GLADSTONE (II.) ist und aufserdem nach der Theorie von CLAUSIUS und MOSOTTI gestattet, das wahre Atomvolum durch den Ausdruck (III.) zu bestimmen.

$$\text{I.}\quad \frac{n^2-1\cdot m}{n^2+2\cdot d} \qquad \text{II.}\quad \frac{n-1\cdot m}{d} \qquad \text{III.}\quad \frac{m\cdot(k-1)}{d(k+2)}$$

Hierbei ist k die dialektrische Konstante gleich n^2. Die Werte für n wurden mit Hilfe der Formel von CAUCHY durch sehr grofse Wellenlängen bestimmt und für Natriumlicht festgesetzt. Verwandt wurde ein Refraktometer von ABBE, welches die vierte Dezimale gab, und wurden die Werte unter Benutzung des Mittels der Beobachtungen bis auf die fünfte Dezimale berechnet. Der App. gestattete, bei einer bestimmten Temperatur zu arbeiten. Das spezifische Gewicht wurde stets auf W. von 4° bezogen. Als Atomgewichte wurden zu den Berechnungen verwendet: H = 1; C = 11,97; O = 15,96; Br = 79,77; Cl = 35,37; F = 19,06. — Als Atomrefraktionsindizes für Kohlenstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff nahm Vf. die CONRADY'schen Werte: C = 2,4945; C_0 = 2,586; H = 1,0512; O= = 2,281; —O— = 1,679. — Der mittlere Atomrefraktionsindex für Chlor ergab sich nach Vf. zu 5,9028 bei gesättigten Verbb., wie $CH_2Cl—CH_2Cl$, ferner zu 6,001 bei ungesättigten Verbb., wie C_6H_5Cl, C_2Cl_4. — Der mittlere Atomrefraktionsindex für Brom ergab sich zu 8,762 bei gesättigten Verbb. und zu 8,759 bei ungesättigten Verbb. Es zeigt sich daher zwischen den für gesättigte und ungesättigte Verbb. gefundenen Werten nur eine geringe Differenz, welche kleiner ist, als sie bei den Verbb. der gleichen Reihe vorkamen. Mit Hilfe dieser Zahlen berechnet sich der Atomrefraktionsindex von Fluor für gesättigte Verbb. im Mittel zu 1,082, für ungesättigte Verbb. zu 0,775; es ist daher hier eine bedeutendere Differenz (0,307), als bei den für Chlor und Brom gefundenen Werten vorhanden. Da nun jede Veränderung in der Natur der Bindungen eines Moleküls eine Modifikation der Molekularrefraktion zur Folge hat, so könnte man zur Erklärung der Differenz vermuten, dafs das Fluor bei Körpern mit doppelter Bindung mehrwertig wird, und sich hierbei die doppelte Kohlenstoffbindung in eine einfache verwandelt. Dem Tribromfluoräthylen käme dann die Formel $F<\begin{matrix}C=Br_2\\ |\\ C\cdot Br\end{matrix}$ zu. Nach dieser Hypothese würde der Wert 0,775 (s. o.) nicht jener des wahren Atomrefraktionsindex, sondern der um die Refraktion der doppelten Kohlenstoffbindung verminderte sein; es wäre demnach der Atomrefraktionsindex des Fluors = 0,775 + 1,707 = 2,482, also mehr als das Doppelte, wie für das an Kohlenstoff einfach gebundene Fluor. Letztere Frage ist noch offen. Da auch vom Vf. festgestellt wurde, dafs die Erniedrigung des Kp. der gebromten Verbb., wenn man in ihnen das Brom durch Fluor ersetzt, für die ungesättigten Verbb. gröfser ist, als für die anderen, so ergiebt sich, dafs die doppelten Bindungen auf die physikalischen Konstanten nicht allein des Kohlenstoffs, sondern auch des Fluors einen bemerkenswerten Einflufs ausüben. Der Atomrefraktionsindex des Fluors ist also fast dem des Wasserstoffs (1,051) gleich, während die anderen Halogene durch den grofsen Wert dieser physikalischen Konstanten charakterisiert sind. Bleibt die doppelte Bindung in den ungesättigten Fluorderivaten bestehen, so würde das Fluor sogar die kleinste bekannte Atomrefraktion besitzen, u. da die letztere das Mafs für das wahre Atomvolum ist, so würde dieses bei dem Fluor sehr klein sein. In der That besitzt letzteres nach GLADSTONE das kleinste bekannte Atomvolum, welches J. TRAUBE für Fluor zwischen 0 und 1 fand (LIEBIG's Ann. **290**. 105; C. **96**. I. 638). Das Atomschwingungsvolum des Fluors bestimmte TRAUBE (S. 243) zu 5,5, ist also bedeutend geringer, als jenes der übrigen Halogene. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 293 bis 307. [1/9.] Gand. Univ.)

WACHTER.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Die Durchlässigkeit von Elementen von niedrigem Atomgewicht für Röntgenstrahlen.* Die Vff. halten ihre früheren Feststellungen, die durch Marangoni bestätigt wurden, gegen die Einwände von Waddell (Chem. News **76**. 161; C. **97**. II. 885) aufrecht. Die Abweichungen, die Waddell gefunden hat, beruhen zum Teil darauf, daſs er Platten von gleichem Gewicht verglichen hat, während die Vff. die Durchlässigkeiten der gleichen Anzahl Atome verschiedener Metalle verglichen haben. (Chem. News **76**. 197. 22/10.) Bodländer.

A. Leduc, *Die spezifischen Gewichte einiger leicht zu verflüssigenden Gase.* Vf. teilt die Bestimmungen des D. von folgenden Gasen mit: *Kohlensäureanhydrid.* Drei gut übereinstimmende Verss. ergaben 1,5287, während Regnault unter normalen Bedingungen 1,5291 fand. — *Stickoxydul.* Nach Anbringung der Korrektionen wurden die Zahlen 1,5304, 1,5298 und 1,5301 erhalten. Vf. nimmt das Mittel 1,5301 an. — *Salzsäure:* 1,2692. — *Schwefelwasserstoff:* Das dargestellte Gas gab nach der Behandlung mit KOH stets einen Rückstand. Unter der Annahme, daſs dieser Rückstand, welcher mit kaum sichtbarer Flamme und ohne B. von S oder SO_2 brannte, Wasserstoff ist, ergiebt sich D. zu 1,190, während gewöhnlich 1,1912 angenommen wird. Vf. nimmt die Zahl 1,1895 an, welche mit einer Annäherung von $\pm 0,0004$ genau ist. — *Chlor.* Die früher erhaltene Zahl 2,4865 muſs, da das Handelschlor ca. $^1/_{800}$ seines Volums an Luft enthält, eine Korrektur erfahren. Das vom Vf. dargestellte Cl enthielt auch noch etwas Luft: ca. 12,7 ccm Rückstand wurden beim Absorbieren von 2,28 l durch KOH erhalten. Nach Anbringung der Korrekturen würde D. 2,4907 sein, Vf. nimmt 2,491 an, welche Zahl um weniger als eine Einheit der dritten Stelle genau ist. — *Ammoniak:* D. 0,5971 mit einer Genauigkeit von 0,0002. — *Schweflige Säure:* D. 2,2639. — Die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen ist nicht so groſs wie bei den schwer zu verflüssigenden Gasen. Einerseits war die Anzahl der einzelnen Verbb. kleiner, andererseits lieſs in zwei Fällen wenigstens die Reinheit zu wünschen übrig. Die Kondensation des Gases an den Wänden des Kolbens bewirkt einen weiteren Fehler, dessen Gröſse nicht festzustellen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 571—73. [18/10.*].) Hesse.

Alexander de Hemptinne, *Über die Synthese organischer Substanzen durch elektrische Effluvien.* Losanitsch und Jovitschitsch gelangten durch Behandlung verschiedener Gasgemische in einem Ozonisator von Berthelot mittels elektrischer Effluvien (dunkle elektrische Entladung) zur Synthese organischer Körper; hierbei macht nach Vf. die Entfernung der Wände des App. einen wichtigen Faktor aus.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf. Maquenne erhielt aus Kohlenoxyd und W. mittels Effluvien Kohlendioxyd, was Vf. bestätigt fand, nur entstehen hierbei noch andere Prodd. Bei dem gleichen Vers. erhielten Losanitsch und Jovitschitsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 135; C. **97**. I. 354) in einem Ozonisator von 2—3 mm Wandentfernung mittels durch eine starke Ruhmkorff'sche Spule hervorgebrachter Effluvien eine groſse Menge von *Ameisensäure*. Es trat sofort im Ozonisator Verdichtung ein, und war in 2 Stunden das W. im Steigrohre 400 mm gestiegen:

$$CO + H_2O = HCOOH.$$

Bei Anwendung eines Ozonisators mit entfernteren Wänden (7 mm) beobachtete Vf. während 3 Stdn. nur eine geringe Verdichtung (Wasserhöhe in der Steigröhre nur 15 mm), und resultierten als Prodd. Kohlendioxyd und Ameisensäure; ein Ozonisator von den gleichen Dimensionen, wie von Losanitsch u. Jovitschitsch angegeben, führte dagegen zu den von diesen Autoren mitgeteilten Resultaten. Auſser der Ameisens. entstehen hierbei jedenfalls noch andere Prodd., so giebt nach Berthelot Kohlenoxyd, den Effluvien unterworfen, ein braunes Suboxyd, auſserdem

kann sich der Wasserdampf in Sauerstoff und Wasserstoff zers., welch' letzterer auf Kohlenoxyd unter B. von Aldehyd u. Polymeren zu reagieren vermag; die Ameisens. kann ferner durch Oxydation des Aldehyds gebildet werden; überhaupt sind die Rkk. ziemlich kompliziert.

Kohlenoxyd und Wasserstoff. Es bildet sich hierbei nach THENARD, BRODIE und BERTHELOT ein festes Nebenprod. von der Formel $(C_4H_4O_3)_{11}$, ferner Kohlens., Acetylen und ein wenig einer ameisensäureähnlichen Kohlenstoffverb. LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH erhielten aus gleichem Volum von Kohlenoxyd und Wasserstoff zunächst Formaldehyd u. hierauf durch Polymerisation eine Silbernitrat reduzierende Substanz:

$$CO + H_2 = CH_2O.$$

Das Gleiche erhielt Vf. in beiden Apparaten, u. scheint daher in diesem Falle die gröfsere Entfernung der Wände keinen so ungünstigen Einflufs auszuüben.

Kohlenoxyd und Methan. Aus Kohlenoxyd und Methan wurde mit Hilfe der Effluvien, und zwar am besten im App. mit den näheren Wänden eine aldehydartige Substanz gewonnen.

Kohlenoxyd und Äthan lieferten mittels der Effluvien, und zwar ebenfalls besser in dem letzteren Apparat in einer Kältemischung ein Aceton, vermutlich nach der Gleichung:

$$CO + C_2H_6 = C_3H_6O$$

und ferner eine ziemlich grofse Menge Aldehyd.

Im ganzen ergiebt sich demnach, dafs die Entfernung der Wände einen mehr oder weniger grofsen Einflufs auf die Synthese gewisser organischer Substanzen ausübt. Die Annäherung der Wände erscheint im allgemeinen als nützlich, u. ist wahrscheinlich für jede Synthese eine bestimmte Entfernung als die günstigste vorhanden.

Über die Nützlichkeit der Anwendung eines Kühlmittels bei der Synthese organischer Substanzen. Vf. erhielt durch Behandlung eines Gemenges von Äthylalkohol und Sauerstoff mit Effluvien in der Röhre des App. *Essigsäure*, welche sich in dem unteren, in einer Kältemischung befindlichen und nicht mehr den Effluvien ausgesetzten Teil der Röhre in festem Zustande ansammelt und hier demnach nicht mehr zers. werden kann. Die Ausbeute läfst sich dadurch erheblich vermehren, und verdient daher die Anwendung eines Kühlmittels bei der Synthese organischer Substanzen mittels elektrischer Effluvien in gewissen Fällen besondere Beachtung. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 269—77.) WACHTER.

H. Ley, *Über die hydrolytische Dissociation.* Zur Bestimmung der hydrolytischen Dissociation anorganischer Salze wurde die von TREVOR für die Bestimmung der Wasserstoffionen angewandte Methode benützt. Es wurden die Salze in grofsen Verdünnungen mit Rohrzucker auf 100° erhitzt, u. die Wasserstoffionen wurden aus der Inversionskonstante berechnet. Für Aluminiumchlorid ergab sich eine Hydrolyse von 8,8 % in $^1/_{32}$ normaler Lsg. und 41,8 % in $^1/_{512}$ normaler Lsg. Aluminiumsulfat ist weniger hydrolysiert. Zinkchlorid ist in $^1/_{100}$ normaler Lsg. zu 0,6 %, Zinksulfat in $^1/_{16}$ Lsg. zu 0,03 % hydrolysiert. Bei Zinkchlorid u. Kupferchlorid nimmt die Hydrolyse mit der Zeit stark zu. Beim Quecksilberchlorid konnte die Inversionsmethode nicht angewandt werden, weil das Salz reduziert wird. Nimmt man an, dafs die Leitfähigkeit des Sublimats ausschliefslich durch die infolge der Hydrolyse abgespaltene Salzs. bewirkt wird, so ergeben sich als obere Grenzen der Hydrolyse die Zahlen 0,29—1,64 % in $^1/_{16}$—$^1/_{256}$ Lsg. Durch Alkalichloride wird die Hydrolyse des Aluminiumchlorids u. des Quecksilberchlorids verringert. Der Vf. glaubt, dafs dies nicht durch Bildung von Doppelsalzen, sondern durch den Überschufs der Chlorionen verursacht wird, welche die elektrolytische Dissociation herabdrücken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2192—96. 25/10. Würzburg.) BODLÄNDER.

R. Nasini, *Über einige Gesetze über das Molekularvolum der Flüssigkeiten.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei Roma **6**. 175; C. **97**. II. 931.) Aus einer eingehenden Diskussion der Arbeiten von J. Traube über die Molekularvolume, die Molekularbrechungen und die Associationsgrade von Fll. zieht der Vf. den Schlufs, dafs die Arbeiten Traube's nur eine von den bisherigen verschiedene Methode zur Berechnung der Molekularvolume enthalten. Diese Methode habe keine Vorzüge vor den bisherigen, aber viele Nachteile. Von der Aufstellung wirklicher Gesetze dürfe nicht gesprochen werden. Die Molekulargröfse der Fll. lasse sich durch die von Traube angewandten Methoden nicht sicher feststellen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. 199—208. 3/10.) Bodländer.

Organische Chemie.

C. Engler, *Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.* Gegen die Annahme, dafs das Petroleum durch Druckdest. tierischer Fette entstanden sei, wird vielfach geltend gemacht, dafs auch Pflanzenfette bei der Druckdest. KW-stoffe geben. Das kann nicht Wunder nehmen, da ja Pflanzenfette dieselben Glyceride enthalten wie Tierfette. Es wird ferner der Einwand erhoben, dafs die Druckdestillate von ungesättigten KW-stoffen hauptsächlich die niederen Olefine, nicht aber Schmieröle enthalten. Der Vf. macht darauf aufmerksam, dafs die Polymerisierung der Olefine in der Natur kaum je durch Aluminiumchlorid u. ähnliche Stoffe erfolgen könne, die nach Heusler polymerisierend wirken. Insbesondere sind die von Ochsenius angezogenen Mutterlaugensalze ohne Wirkung, da selbst wasserfreies Magnesiumchlorid nicht polymerisiert. Es ist aber beobachtet worden, dafs eine Polymerisierung der niedrigen Olefine von selbst eintritt. So stieg ein Destillat aus hochsiedendem Erdöl von Java bei längerem Stehen im verschlossenen Gefäfs von D. 0,8799 auf 0,8917. Ebenfalls eine Zunahme von D., wenn auch in geringerem Mafse, zeigten Destillate aus anderen Petroleumsorten, aus Steinkohlenteer und Braunkohlenteer. Die Druckdestillate aus Fischthran haben in 9 Jahren eine Zunahme in D. von 0,8105 auf 0,8221 bis 0,8295 erfahren. In 30 Tagen stieg die D. von Druckdestillaten um etwa 0,0020. Eine Selbstpolymerisierung der ungesättigten KW-stoffe, die in der Natur aus tierischen Resten entstehen, in Schmieröle erfordert also keine besonderen Agenzien. Zur Erklärung der Schmierölbildung genügt der Hinweis auf die nach vielen Jahrtausenden zählende Zeit, in welcher diese Polymerisierung erfolgt sein kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2358—65. 25/10. Karlsruhe.) Bodländer.

C. Engler und **Th. Lehmann**, *Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Überdruck.* Um in den Druckdestillaten von Thran *Olefine* nachzuweisen, wurden die einzelnen Fraktionen mit wasserfreiem Ä. oder CS_2 verdünnt, stark abgekühlt und mit Lsgg. von Brom in Ä. oder CS_2 versetzt, bis kein Brom mehr addiert wurde. Die durch Wasserdampfdest. von den Paraffinen befreiten Bromide enthielten 61,64—67,66 % Brom. Die Fraktion Kp. 50—60° hatte etwa die Zus. des Hexylenbromids, die Fraktion Kp. 70—80° die Zus. eines Heptylenbromids. Zum Nachweis der *Naphtene* in den Druckdestillaten wurden die von den Olefinen durch Bromierung und Wasserdampfdest. befreiten Druckdestillate analysiert. Der Gehalt an Kohlenstoff war immer höher, der an Wasserstoff immer niedriger als der der reinen Paraffine von gleichem Kp. Dies kann nur auf die Ggw. von Naphtenen zurückgeführt werden. Zum Nachweis der *aromatischen Verbindungen* dient die Nitrierung und Reduktion der Nitroverbb. Es wurden nachgewiesen Benzol, Toluol, m-Xylol und wahrscheinlich auch Mesitylen und Pseudocumol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2365—68. 25/10. Karlsruhe.) Bodl.

W. van der Slooten, *Über einige Abkömmlinge des Theobromins.* (Schlufs v. S. 737.) Bei der Oxydation von Äthyltheobromin mit HNO_3 entsteht eine Verb. vom F. 137°, welche wahrscheinlich *Apoäthyltheobromin* ist. — Das Normal-*Propyltheobromin* ist sublimierbar, zwl. in k. W., zll. in h. W., ll. in A., Ä. — Das *Isobutyltheobromin* ist swl. in k. W., l. in viel sd. W., ll. in A., Ä., Chlf. (Arch. der Pharm. **235**. 481—90. 15/10.) v. SODEN.

H. Pommerehne, *Oxydation von Äthyltheobromin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure* (vgl. vorst. Abhandlung u. kurzes Ref. nach Apoth.-Ztg. s. C. **97**. I. 284). Das bei der Oxydation entstehende Methyläthylalloxan färbt die Haut intensiv rot und erteilt ihr einen unangenehmen Geruch. Seine wss. Lsg. giebt mit $FeSO_4$ und NH_3 tiefblaue Färbung. (Arch. der Pharm. **235**. 490—94. 15/10.) v. SODEN.

Arthur George Perkin, *Die gelben Farbstoffe verschiedener Gerbmaterialien.* Unter dem Namen Cap-Sumach wird das Laub von Colpoon compressum, auch Osiris compressa genannt, eines in Südafrika wachsenden Busches, als Gerbstoff benutzt. Die Blätter wurden mit Ä. von Wachs und Chlorophyll befreit u. dann mit A. extrahiert. Der Rückstand der alkoh. Lsg. wurde in W. gegossen, mit Ä. ausgezogen und durch Dest. vom A. befreit. Es schieden sich gelbe Krystalle aus dem W. aus, die durch Waschen mit Ä., Chlf. und A. und Krystallisation aus verd. A. gereinigt werden. Die Verb. ist ein Glucosid der Formel $C_{27}H_{30}O_{17}$, bildet hellgelbe Nadeln, ist fast unl. in k., wl. in sd. W., ll. in A., F. 180—185°. Die wss. Lsg. giebt mit Ferrichlorid dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen orangegelben Nd. Der Farbstoff löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Durch Hydrolyse mit verd. Schwefels. wird das Glukosid nach der Formel:

$$C_{27}H_{30}O_{17} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$$

in Glucose und *Quercetin* gespalten. Die Identität des einen Spaltungsprod. mit Quercetin ergab sich aus den Eigenschaften und der Zus. der Verb. u. ihres Acetylderivates, sowie aus der B. von Phloroglucin u. Protokatechus. bei der Alkalischmelze. Das Glucosid $C_{27}H_{30}O_{17}$ ist bisher unbekannt und wird als *Osyritrin* bezeichnet. Der Gerbstoff des Cap-Sumach ist ein Tanninglucosid und giebt bei der Alkalischm. Protokatechusäure.

Gambierkatechu wird aus den Blättern und Zweigen von Ungarica gambier gewonnen. Der Gerbstoff enthält *Quercetin.* Auch im *Acaciakatechu,* welches aus den Zweigen von Acacia catechu gewonnen wird, ist Quercetin vorhanden. — Der *venetianische Sumach* aus Rhus Cotinus enthält als gelben Farbstoff nicht Quercetin, sondern *Myricetin.* Die aus Samen und Früchten erhaltenen Gerbstoffe enthalten kein Glied der Quercetinreihe oder einer verwandten Reihe, sondern *Ellagsäure* und *Ellagengerbsäure.* Dies gilt für *Valonia,* die Eichel von Quercus Aegilops, für *Dividivi,* die Samenhülsen von Caesalpina coriaria, für *Myrabolanen,* die unreifen Früchte von Terminalia Chebula, für *Agarobilla,* die Samenhülsen von Caesalpina brevifolia, für *Granatapfelrinde,* Punica Granatum, und für *Galläpfel,* Quercus infectoria. — Aus den meisten Farbstoffen von Pflanzen lassen sich bei der Alkalischmelze die nämliche S. und dasselbe Phenol abscheiden, die auch aus den mit den Farbstoffen zusammen vorkommenden Gerbstoffen entstehen. (J. Chem. Soc. London **71**. 1131 bis 1138. Oktober. Yorkshire College.) BODLÄNDER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester.* Im Sinne seiner dynamischen Hypothese untersucht Vf. die genannten Verkettungen, um zu erfahren, ob sich auch für die B. von Kohlenstoff-Stickstoffketten „Kollision der kritischen Positionen" nachweisen liefse, und erhält Tabellen, bezw. Fraktionskurven, welche den früher mitgeteilten der Kohlenstoffverkettungen ganz analog sind. *Phenylanilinoessigsäureäthylester,* $C_6H_5NH \cdot CH \cdot (C_6H_5)CO \cdot OC_2H_5$.

Aus Anilin und α-Bromphenylessigsäureäthylester durch vierstündiges Erhitzen auf 100° neben Anilinbromhydrat. Aus dem äth. Filtrat des letzteren beim Einengen. Farblose, sternförmig angeordnete Nädelchen aus Lg., F. 85°. — *α-Anilinobuttersäureäthylester*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$. Farblose Krystalle, F. 26°. — *α-Anilinoisovaleriansäure*, $C_6H_5\cdot NH\cdot \underset{CH(CH_3)_2}{CH}\cdot COOH$. Aus dem Äthylester mit Kali, F. 137—138°. — *Äthylester*. Aus Anilin und Bromisovaleriansäureäthylester durch vierstündiges Erhitzen auf 120°. Farbloses Öl, Kp. 275—280°. — Bromhydrat, F. 279°. — *Anilinodiessigsäureäthylester*, $C_6H_5N(CH_2COOC_2H_5)_2$. Aus 55,8 g Anilin u. 50,1 g Bromessigsäureäthylester. Nach achtstündigem Erhitzen auf 165—170° wird mit Ä. versetzt, vom Anilinbromhydrat abfiltriert u. das Filtrat unter vermindertem Druck fraktioniert. Weingelbes Öl, Kp_{18}. 195—200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2303 bis 2310. 25/10. [11/10.] Lab. d. Polytechnikums zu Riga.) POSNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide.* Zur weiteren Begründung seiner dynamischen Hypothese stellt Vf. folgende Verbb. dar: *Phenyliminodiessigsäureamid*, $C_6H_5N\cdot(CH_2CONH_2)_2$. 4,14 g Bromacetamid und 2,79 g Anilin werden langsam erhitzt, bis (bei 70°) Rk. unter Temperaturerhöhung eintritt. Nun wird unter Umrühren an der Luft bis 80° abgekühlt und dann noch 10 Min. auf 100° erhitzt. Es scheiden sich reichlich Krystalle ab, die aus sd. W. umkrystallisiert werden. Schwach grau gefärbte Wärzchen, F. 225°, swl. in Ä., h. A., Bzl., Chlf., giebt beim Erwärmen mit verd. HNO_3 tief blutrote Färbung. Wird beim Eintritt der Rk. nicht gekühlt, so entsteht *Phenyliminodiessigsäureimid*, $C_6H_5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CO}{CH_2CO}>NH$, hellgelbe Krystalle aus h. 50%igem A., F. 159°, ll. in h. W. — *α-Brompropionsäureamid*, $Br\cdot CH(CH_3)CONH_2$. Durch Einleiten von trockenem NH_3 in Bzl.-Lsg. von Brompropionylbromid. Blättchen aus Bzl. oder platte Nadeln aus A., F. 123°, zl. in h. Ä. u. Chlf. — *α-Anilinopropionsäureanilid*, $C_6H_5NH\cdot CH\cdot(CH_3)CONHC_6H_5$. Aus Brompropionsäureamid (1 g) u. Anilin (0,6 g) beim Erhitzen auf 180°. Durch A. und Ä. vom Anilinbromhydrat getrennt, F. 125°. — *α-Anilinopropionsäureamid*, $C_6H_5NH\cdot CH(CH_3)CONH_2$. Aus den gleichen Komponenten bei 75—80°. Die M. wird aus W. umkrystallisiert. Schiefwinklige Tafeln aus A., F. 144°. — *α-Brombuttersäureamid*, $Br\cdot CH\cdot(C_2H_5)CONH_2$. Aus dem Bromid in Bzl.-Lsg. u. trockenem NH_3. Farblose, durchsichtige Blättchen aus Bzl., Nadeln aus Aceton, ll. in W., A., Ä., F. 112°. — *α-Anilinobuttersäureamid*, $C_6H_5NH\cdot CH(C_2H_5)CONH_2$. Durch Erhitzen von Brombuttersäureamid mit Anilin auf 130°. Die Reaktionsmasse wird mit W. ausgekocht. Aus der wss. Lsg. krystallisieren Blättchen des Körpers F. 123°. — *α-Bromisobuttersäureamid*, $Br\cdot C(CH_3)_2CONH_2$. Aus dem Bromid und NH_3-Gas, durchsichtige, farblose, schiefwinklige Prismen aus Chlf., F. 148°. — *Anilinoisobuttersäureamid* (wahrscheinlich β-Verbindung), $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)CONH_2$. Aus der α-Bromverb. mit Anilin bei 170°. Die M. wird mit W. ausgekocht. Aus dieser Lsg. krystallisieren farblose, kurze Prismen, F. 136°, swl. in k. W., Ä., Lg., CS_2, Bzl., zl. in k. Chlf., Aceton, h. W., Ä., Lg., l. in Mineralsäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2310—15. 25/10. [11/10.] Lab. d. Polytechnikums zu Riga.) POSNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XVI. Die Bildung von Säureaniliden.* Wie sich aus vorstehender Mitteilung ergiebt, findet die B. von Anilinofettsäureaniliden nach der Gleichug:

$$2C_6H_5\cdot NH_2 + Br\cdot\overset{a}{\underset{b}{C}}\cdot CO\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot\overset{a}{\underset{b}{C}}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + NH_4Br$$

nur statt, wenn a = CH_3 und b = H ist, nicht aber, wenn a = C_2H_5 oder a und b = CH_3 ist. Vf. untersucht, ob ähnliche Unterschiede auch bei Anwendung der α-Bromfettsäureanilide an Stelle der Amide stattfinden. Es zeigt sich, dafs die gesuchten Körper aus den Aniliden in der That erhalten werden, dafs also die „Kollisionen" durch die Tendenz des Anilins, sich mit HBr zu verbinden, hier leichter überwunden werden.

Anilinoessigsäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Anilin und Bromessigsäureanilid. Die M. wird nach zweistündigem Erhitzen auf 160° mit h. 50%ig. A. ausgezogen. F. 111°. *α-Anilinopropionsäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. In analoger Weise dargestellt. F. 126—127°. *α-Anilinobuttersäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH \cdot (C_2H_5)CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ebenso erhalten. Die M. wird in A. gel. und mit W. fraktioniert gefällt, um geringe Mengen Öl zu entfernen. Farblose Nadeln. F. 91—92°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Eg. und Aceton, swl. in Lg. *β-Anilinoisobuttersäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Anilin u. α-Bromisobuttersäureanilid durch intramolekulare Umlagerung. Grofse, tafelförmige Krystalle aus A., F. 155°, ll. in konz. Salzs. und Schwefels., in A., Ä., Chlf. und Aceton; swl. in W., Bzl. und Lg. *α-Bromisovaleriansäureanilid*, $Br \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Aus α-Bromisovaleriansäurebromid und Anilin in Bzl.-Lsg. zu Blättchen vereinigte Nadeln aus verd. A., F. 116°. *α-Anilinoisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)CH \cdot (CH_3)_2$. Aus dem vorigen Körper u. Anilin. Die M. wird erst mit k. W., dann mit h. W. behandelt und der Rückstand mit verd. A. ausgekocht. Letztere Lsg. giebt Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. farblos werden. F. 105—106°, swl. in W., Lg., Alkali, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, CS_2 und Eg., sowie in h., verd. und k. konz. Mineralss. *α-Oxyisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)H \cdot CH(CH_3)_2$. Aus der Bromverb. und alkoh. KOH auf dem Wasserbad. Die vom KBr abfiltrierte Lsg. wird im Vakuum eingeengt. Das von dem nun krystallisierenden unveränderten Ausgangsmaterial abgesogene Öl wird im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion (Kp_{40}. 175—200°) erstarrt zu fasblosen Krystallen, die durch Lösen in Bzl. und Fällen mit Lg. gereinigt werden. Feine Nadeln, F. 133°, swl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, CS_2 und Eg.

Die Anilinfettsäureanilide entstehen in geringer Ausbeute auch aus den Äthylestern beim Erhitzen mit Anilin auf 180°, jedoch in nennenswerter Menge nur die Essigsäure- und Propionsäureverb. Bezüglich der Folgerungen, die Vf. in Betreff seiner dynamischen Hypothese aus den Resultaten der vorstehenden Arbeiten zieht, mufs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2315—22. 25/10. [11/10.] Lab. des Polytechnikums zu Riga.) Posner.

Eug. Bamberger und **Jac. Kunz**, *Umlagerung von Sulfonsäuren (II.)*. Nach einer früheren Mitteilung (Bamberger und Hindermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654; C. **97**. I. 921) verwandelt sich β-Phenylhydroxylamin unter Einw. von SO_2 in ein Gemenge von Phenylsulfamins. u. o-Anilinsulfos. Es wurde versucht, letztere S. durch Umlagerung der Phenylsulfamins. zu erhalten, doch wurde p-Anilinsulfos. erhalten. Nach vorliegenden Unterss. hängt dies von den Versuchsbedingungen ab. *Phenylsulfaminsäure* giebt bei höherer Temperatur p-, bei niederer dagegen o-Anilinsulfons. Dementsprechend giebt die o-Anilinsulfons. durch Temperaturerhöhung p-S. 9 g anilinosulfonsaures Kalium werden mit einer Lsg. von 20 Tropfen konz. H_2SO_4 in 25 ccm Eg. unter Kühlung vermischt und 80 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dann wird die Essigsäure durch andauerndes Kochen mit W. entfernt, mit Baryt alkalisiert, geringe Mengen Anilin abgeblasen, mit Schwefels. stark angesäuert und filtriert. Beim Einengen krystallisiert *o-Anilinsulfonsäure*. Dieselbe (8 g) giebt bei 7-stündigem Erhitzen in (25 g) konz. Schwefels. *p-Anilinsulfosäure* (7 g). (Ber.

Dtsch. chem. Ges. **30.** 2274—77. 25/10. [4/10.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums.) Posner.

Eug. Bamberger u. **Edmond Renauld**, *Über alphylierte und alkylierte Hydroxylamine.* Nitrosobenzol wirkt auf β-Phenylhydroxylamin unter B. von Azoxykörpern quantitativ im Sinne folgender Gleichung ein:

$$C_6H_5\cdot NO + C_6H_5\cdot NH(OH) = C_6H_5\cdot N_2O\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Diese Gleichung ist typisch für die Wechselwirkung zwischen Alphylhydroylaminen und Nitrosoalphylen. Auf diese Weise lassen sich Azoxykörper bequem darstellen. Enthalten die beiden zusammengebrachten Körper verschiedene Alphyle, so entsteht ein Gemisch zweier „einfacher" Azoxykörper:

$$2(Alph\cdot NO) + 2(Alph^I\cdot NHOH) = Alph\cdot N_2O\cdot Alph + Alph^I\cdot N_2O\cdot Alph^I.$$

Das Nitrosoalphyl wirkt also gegenüber β-substituierten Hydroxylaminen als Oxydationsmittel, indem es dieselben in die Azoxyverbb. verwandelt. Das Nitrosoalphyl selbst wird hierbei ebenfalls zur Azoxyverb. reduziert. Die Einzelheiten dieser Unterss. sollen später veröffentlicht werden. Vff. untersuchen ferner die Einw. des Nitrosobenzols auf β-Alkylhydroxylamine und erhalten aus β-Benzylhydroxylamin einen Körper von erwarteter Zus., aber doppeltem Molekulargewicht, den sie als Bisazoxybenzyl bezeichnen, u. der wahrscheinlich nebenstehender Formel entspricht. Die aus β-Methylhydroxylamin erzeugten Substanzen konnten bisher nicht getrennt werden.

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH_2-\dot{N}-\dot{N}-CH_2\cdot C_6H_5 \\ O\quad O \\ C_6H_5\cdot CH_2-\dot{N}-\dot{N}-CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

β-Alphylhydroxylamine vereinigen sich mit Diazoniumsalzen zu Diazooxyamidoverbb. im Sinne der Gleichung:

$$Alph\cdot N_2Cl + Alph^I\cdot NHOH = HCl + Alph\cdot N_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{N}}\cdot Alph^I.$$

Diese Körper zeigen ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, bilden oft schöne Kupfersalze und geben in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid charakteristische Blaugrünfärbung. Bei der Einw. der Diazoniumsalze auf analoge α-Verbb. wurden nicht die entsprechenden Isomeren, sondern deren Zerfallsprodukte: Diazoimide und Benzylalkohol erhalten:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_2Cl + NH_2\cdot O\cdot C_7H_7 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3 + C_7H_7\cdot OH.$$

Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Bisazoxybenzyl*, $[(C_6H_5\cdot CH_2)_2\cdot N_2O]_2$. Zu einer absolut alkoh. Lsg. von 9,5 g Nitrosobenzol fügt man unter mäfsiger Kühlung und Rühren portionsweise 7,3 g reines Benzylhydroxylamin. Nach 24 Stdn. wird der weifse, krystallinische Absatz abfiltriert, eine weitere Menge durch Abdampfen der Mutterlauge isoliert und das Prod. durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt. Weifse, zu Warzen gruppierte Nadeln, F. 210—211°, swl. in Ä. und A., zl. in sd. Chlf., sll. in sd. Xylol. *Phenylazohydroxymethylamid*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH_3}$. Durch Zusatz von 1 g Zinkstaub zu einer Lsg. von 1 g Nitromethan und 0,5 g Salmiak in 25 ccm W. bereitet man eine Lsg. von β-Methylhydroxylamin. Zu dieser essigsauer gemachten Lsg. setzt man langsam unter Rühren bei 0—5° eine überschüssiges Natriumacetat enthaltende Lsg. von Diazobenzolchlorid. Die neue Verb. fällt alsbald aus und wird aus PAe. umkrystallisiert. Weifse, seidenglänzende Nadeln, F. 69 bis 70°, ll. in allen Agentien, aufser PAe. Eisenchlorid giebt in alkoh. Lsg. grünblaue, in wss. Lsg. indigblaue Färbung. — Kupfersalz, $C_6H_5N_2\cdot N\cdot CH_3Ocu$. Aus alkoh.

Lsg. mit alkoh. Lsg. von Kupferacetat. Bronzeglänzende, dunkelbraunrote Nadeln oder Prismen, F. 156°. *p-Nitrophenylazohydroxymethylamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2N(CH_3)OH$. Entsteht analog aus p-Nitrodiazobenzol, wird aus sd. A. umkrystallisiert. Diamantglänzende, gelbe Nadeln, F. 231°, zwl. in k. Bzl., Chlf., A., leichter beim Kochen, l. in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Natriumsalz krystallisiert bei Zusatz von überschüssiger Lauge. Bronzeglänzende, rotviolette Nadeln. *p-Nitrophenylazomethoxymethylamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(CH_3)OCH_3$. 2 g des vorigen Körpers, 100 ccm A. und 2,88 g Jodmethyl werden auf dem Wasserbad erhitzt, dann läſst man innerhalb 3 bis 4 Stdn. eine alkoh. Lsg. von 1,12 g Kali zutropfen. Nach sechsstündigem Kochen wird der A. abdestilliert u. die Fl. in alkal. W. gegossen. Die Verb. fällt in Flocken aus. Glänzende, braungelbe Nadeln aus sd. A. oder Lg., F. 142°. *p-Nitrophenylazohydroxybenzylamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Nitrodiazobenzol und β-Benzylhydroxylamin. Bronzeglänzende, goldgelbe Blättchen aus sd. A., F. 181 bis 182°, swl. in Ä., zl. in Bzl. — Kupfersalz. Bräunlichgelbe Flocken. *Phenylazohydroxybenzylamid*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_2 \cdot C_6H_5$. Glänzend weiſse Nadeln aus A., F. 105°. — Kupfersalz. Rötliche, verfilzte Nadeln aus A., F. 164°, verpufft. *p-Tolylazohydroxybenzylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_2 \cdot C_6H_5$. Seidenglänzende, weiſse Nadeln aus A. oder hochsd. Lg., F. 106,5°. — Kupfersalz. Glänzende, rotbraune Nadeln aus A., F. 153°, verpufft. *p-Nitrophenylazo-β-hydroxyamidopropionsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus β-Hydroxylaminopropions. und p-Nitrodiazoniumsalz unter Eiskühlung. Kleine, braunrote Nadeln aus verd. A., F. 177—178° (?). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2278—89. 25/10. [11/10.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums.) POSNER.

A. Hantzsch, *Umlagerung bromierter Diazoniumchloride in chlorierte Diazoniumbromide* (nach Verss. von **A. Schleissing** und **M. Jäger**). Bei Gelegenheit der Unters. der halogenreichen Diazoniumchloride wurde ein intramolekularer Platzwechsel zwischen Brom und Chlor nachgewiesen, der schon von SILBERSTEIN (J. pr. Chem. **27**. 98) angedeutet worden ist. Es zeigte sich, daſs bei der Diazotierung von gewöhnlichem Tribromanilin es nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt, ein farbloses, salzsaures Tribromdiazoniumchlorid darzustellen, daſs sich dies aber mit groſser Leichtigkeit in gelbe, stark explosive Verbb. umlagert, die Diazoniumbromide sind und das Brom des Kernes mehr oder minder durch Chlor ersetzt haben. Es gelang, die Rk. genauer zu verfolgen durch Reindarstellung der Umlagerungsprodd., durch Bestimmung des ionisierbaren Broms oder der Halogenbenzole, die durch Kochen mit A. aus ihnen gewonnen wurden. Die Umlagerung ist abhängig von der Temperatur, dem Lösungsmittel, der Anwesenheit von HCl und der Stellung der Bromatome. Erwärmen befördert den Halogenaustausch, der häufig um 0° schon zum Stillstand kommt; die normale Zers. der Diazoniumsalze erlaubt aber nicht die Anwendung zu hoher Temperaturen. Die Umlagerung verläuft am langsamsten in stark verd. wss. Lsg., ist in trockenem Zustand nur wenig schneller, in alkoh. Lsg. schreitet sie sehr rasch vor. Es sind also nicht die Chlorionen, wohl aber die ionisierbaren Chloratome, die das Br verdrängen. Ggw. von HCl beschleunigt die Rk., auch werden die sauren Salze schneller verändert, wie die neutralen. Nur die in Ortho- u. Parastellung befindlichen Bromatome werden verdrängt, Metabromverbb. sind vollkommen stabil. Mit der Zahl der Bromatome wächst die Umlagerungstendenz stark; p-Bromdiazoniumchlorid verändert sich überhaupt nicht. Die ganze Rk. erinnert in jeder Beziehung an die Verwandlung chlorierter, bezw. bromierter Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride, bezw. Bromide (s. HANTZSCH und HIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 947; C. **96**. I. 1063):

$$Br_2C_6H_3N(:N)Cl \longrightarrow ClBrC_6H_3 \cdot N(:N) \cdot Br,$$

$$(Br,Cl)C_6H_4 \cdot N(:N)SCN \longrightarrow CNS \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot (Br,Cl).$$

Die Erscheinung ist charakteristisch für die Diazoniumsalze; sie zeigt sich weder bei Ammoniumsalzen (z. B. salzsaures Tribromanilin), noch bei Diazoverbb. (z. B. die halogenisierten Syndiazocyanide), und sie verläuft am leichtesten in saurer Lsg., in der der Diazoniumtypus intakt bleibt.

Über die Darst. der Bromdiazoniumchloride s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1153; C. **97**. II. 102. *2,4-Dibromdiazoniumchlorid*, $Br_2^{2,4} \cdot C_6H_3N_2^{1} \cdot Cl + H_2O$, fällt aus alkoh. Lsg. durch Salzs. und Amylnitrit bei $+5^0$ in schönen, farblosen Nadeln; verliert im Exsikkator W., beginnt sich aber erst nach mehreren Tagen umzulagern; auch die wss. Lsg. ist sehr beständig. Beim Stehen der alkoh. Lsg. entsteht *2,4-Chlorbromdiazoniumbromid*, $ClBr \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Br$, es wird als gelbes, krystallinisches Pulver durch Ä. gefällt. Das Chlorid liefert beim Sättigen der alkoh. Lsg. mit HCl nach einigen Stunden *2,4-Dichlordiazoniumbromid*, $Cl_2^{2,4} \cdot C_6H_3 \cdot N_2^{1} \cdot Br$; durch Ä. gefällt, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver; in A. etwas leichter l., als das Bromchlorbromid.

Diazoniumhaloide aus *2,4-Dibrom-o-toluidin*. *2,4-Dibrom-o-toluoldiazoniumchlorid*, $Br_2^{2,4} \cdot C_6H_2(CH_3)^6 \cdot N_2^{1} \cdot Cl$, entsteht als neutrales Salz durch Diazotieren des Dibrom-o-toluidinhydrochlorids, als *drittelsaures Salz*, $3[Br_2C_6H_2(CH_3) \cdot N_2 \cdot Cl] + HCl$, bei Ggw. überschüssiger Salzs.; das saure Salz wird durch Lösen in A. und Fällen mit Ä. in das neutrale übergeführt. Scheint in trockenem Zustande etwas schneller, als das Dibrombenzolsalz umgelagert zu werden. Beim Stehen in alkoh. Lsg. mit HCl bilden sich *Chlorbromtoluoldiazoniumbromid*, $ClBr \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot N_2 \cdot Br$, u. nach längerer Zeit *Dichlortoluoldiazoniumbromid*, $Cl_2C_6H_2(CH_3) \cdot N_2 \cdot Br$, die aber beide nicht ganz rein gewonnen wurden; das letztere wurde identifiziert durch Umwandlung in s. *Dichlortoluol* (F. 26°).

Diazoniumchloride aus *2,6-Dibrom-p-toluidin*. *2,6-Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid*, $Br_2^{2,6} \cdot C_6H_2(CH_3)^4 \cdot N_2^{1} \cdot Cl$, lagert sich unter allen Umständen schneller um, als das isomere 2,4-Dibromsalz, die Prodd. liefsen sich jedoch nicht ganz rein gewinnen u. wurden daher nicht isoliert. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. des sauren Chlorids erhält man eine Verb. vom F. 32—34° (*Chlorbromtoluol?*) und nach dem Sättigen mit HCl entsteht beim Erhitzen *s-Dichlortoluol*, F. 26°. — *2,6-Dibrom-p-toluoldiazoniumbromid*, $Br_2C_6H_2(CH_3) \cdot N_2 \cdot Br$, existiert in zwei physikalischen Modifikationen (ähnlich das Chlorbromtoluoldiazoniumbromid): eine gelbe Modifikation wird gewonnen, wenn man nach dem Diazotieren sofort mit Ä. fällt, eine braune, wenn die alkoh. Lsg. erst längere Zeit bei 0° steht; durch Umfällen aus A. durch Ä. oder im Sonnenlicht wandelt sich das braune in das gelbe Salz um; beide Salze explodieren bei 97—98°, geben durch Erwärmen mit A. 3,5-Dibromtoluol und beim Stehen im Exsikkator 3,4,5-Tribromtoluol.

Diazoniumchloride aus *3,5-(m)-Dibromanilin*. *Einfachsaures 3,5-Dibromdiazoniumchlorid*, $Br_2^{3,5} \cdot C_6H_3 \cdot N_2^{1} \cdot Cl \cdot HCl + 4H_2O$, wird beim Diazotieren in stark salzsäurehaltigem A. bei 0° gewonnen; bei längerem Stehen über Kali entsteht daraus das *drittelsaure* Salz, $(Br_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Cl)_3 + HCl$, und durch Fällen aus A. mit Ä. das *neutrale* Salz, $Br_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Cl$. Unter keiner Bedingung liefs sich bei diesem Salz ein Halogenaustausch bewerkstelligen.

Diazoniumchloride aus *2,4,6-Tribromanilin*. Es lassen sich nur das *einfachsaure* Salz, $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot HCl + 4H_2O$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1156; C. **97**. II. 103), und durch Diazotieren in Eg. oder in A. bei —5° ein *drittelsaures* Salz, $(Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl)_3 + HCl$, gewinnen. Die Halogenwanderung beginnt schon in trockenem Zustande sehr rasch, in wss. Lsg. etwas langsamer, in A. verläuft sie rapid, so dafs sich die Zwischenprodd. nur schwer isolieren lassen. — *Dibromchlorbenzaldiazoniumbromid*, $Br_2 \cdot Cl \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Br$, bildet sich beim Lösen in A. und sofortiges Fällen mit Ä. Die wss. Lsg. liefert beim Erwärmen mit etwas A. *s-Dibromchlorbenzol*, $C_6H_3 \cdot Cl^1 \cdot Br_2^{3,5}$, F. 96°; wurde auch aus 3,5-Diazoniumchlorid mit Kupferchlorür dargestellt. — Das *Dichlorbromdiazoniumbromid*, $Cl_2Br \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Br$, wurde nicht isoliert,

aber durch Gewinnung des s-Dichlorbrombenzols (F. 82—84°) nachgewiesen. — *Saures Trichlorbenzoldiazoniumchlorid* wurde durch Sättigen der alkoh. Lsg. des Tribromchlorids mit HCl und Fällen mit Ä. nach mehrstündigem Stehen nur einmal in leidlich reinem Zustande gewonnen. Das Salz verliert HCl, ist aber sonst ziemlich beständig. Der indirekte Nachweis durch B. von *s-Trichlorbenzol* (F. 63,5°) gelingt leicht. — Beim Waschen mit nicht gekühltem Ä. entsteht bisweilen aus Tribrombenzoldiazoniumchlorid ein *Dibromchlorbenzoldiazoniumchlorid*, $Br_2 \cdot Cl \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl + 4H_2O$, als blendend weifses, neutral reagierendes Salz; intermediär scheint ein gelbes Salz aufzutreten.

Doppelsalze, Trihaloide und *Diazoamidokörper aus Tribrom-* und *Trichlorbenzoldiazoniumsalzen. Tribromdiazoniumquecksilberbromid*, gelbe Nadeln aus h. W.; F. 160°. — *Jodkadmiumdoppelsalze des Tribromdiazoniumjodids: gelbes* Salz, $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot J + CdJ_2$, scheidet sich beim Eintragen der Diazolsg. in Kaliumkadmiumjodid als erst roter, dann gelber Nd. ab; *rotes* Salz, $(Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot J)_2 \cdot CdJ_2$, wird aus den berechneten Mengen der Komponenten in wss. Lsg. unter 0° gewonnen; sehr zers. — Die *Trichlorbenzoldiazoniumhaloide* und auch die *Perhaloide* sind vollkommen beständig u. tauschen das Halogen nicht aus. — *Trichlordiazoniumchlorid-dibromid*, $Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot ClBr_2$, aus der Chlf.-Lsg. der Diazoniumverb. durch Bromwasser; gelbe Krystallmasse; F. 186°. — *Trichlordiazoniumchloriddijodid*, $Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot ClJ_2$, bildet sich in alkoh. Lsg. durch Jodtinktur; schöne, rotbraune Krystalle; wird durch W. und beim Aufbewahren zerlegt. Im Licht oder durch Erwärmen der Eisessiglsg. zerfällt es in *Trichlorjodbenzol* (F. 54°) und *Trichlordiazoniumjodid-dichlorid* nach den Gleichungen:

$$Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot ClJ_2 = Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot J + N_2 + ClJ,$$
$$Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot ClJ_2 + ClJ = Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot JCl_2 + J_2.$$

Das letztere erhält man auch aus Trichlordiazoniumbromid durch Chlorjod; hellgelbe Prismen aus Eg.; F. 156°. — *Trichlordiazoniumchloridbromidjodid*, $Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot ClBrJ$, aus dem Chlorid durch Bromjod; orangerote Krystalle; F. 132°.

Hexachlordiazoamidobenzol, $Cl_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2H \cdot C_6H_2Cl_3$, entsteht durch unvollkommene Diazotierung aus 2,4,6-Trichloranilin in A.; weifse Nädelchen aus A., zers. bei 141°. — *Hexabromdiazoamidotoluol*, $Br_3C_6H(CH_3) \cdot N_2H \cdot C_6HBr_3(CH)_3$, weifse, schwammige M.; analog dem vorigen aus 2,4,6-Tribrom-m-toluidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2334—55. 25/10. [12/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

A. Hantzsch, *Verwandlung von Nitrosohydroxylaminen in untersalpetrige Säure.* (Vorläufige Notiz.) *Untersalpetrige Säure* bildet sich direkt aus Stickstofftrioxyd u. Hydroxylamin in Methylalkohollsg. und kann als Silberhyponitrit isoliert werden. *Dimethylnitrosooxyharnstoff*, $(CH_3)_2 \cdot N \cdot CO \cdot N{<}^{NO}_{OH}$, zerfällt mit Alkalien bei 0° glatt in Dimethylamin, CO_2 und *untersalpetrigsaures* Salz (nach Verss. von **A. Sauer**). Vf. hält diese Spaltung, bei der eine Umlagerung unter B. einer Hydroxylgruppe vor sich gehen mufs:

$$R \cdot N(NO)OH \longrightarrow [HN(NO)OH] \longrightarrow HON:NOH$$

für einen Beweis seiner Auffassung der untersalpetrigen S. als Antidiazodihydrat u. schliefst ferner auf die Berechtigung der Formulierung des Nitramids als damit strukturidentisches, also stereoisomeres Diazodihydrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2356 bis 2358. 25/10. [14/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Physiologische Chemie.

Axel Krefting, *Verfahren zur Gewinnung wichtiger organischer Produkte aus Tang.* Vor etwa zehn Jahren isolierte STANFORD aus gewöhnlichem, norwegischen Tang (Laminaria) durch Kochen mit starker Sodalsg. eine organische S., die er *Alginsäure* nannte und als stickstoffhaltig bezeichnet. Vf. findet, dafs diese S. nicht einheitlich ist, sondern eine Mischung von stickstoffhaltigen Spaltungsprodd. des Protoplasmas und einer S. darstellt, die Vf. *Tangsäure* nennt. Die Analyse der S. ergab die empirische Formel $C_{18}H_{20}O_{14}$. Die Tangs. ist in der Pflanze als Kalksalz enthalten und wird gewonnen, indem man dem getrockneten Tang zuerst den Kalk durch verd. S. entzieht, und dann die Tangs. mit verd. k. Sodalsg. aufnimmt u. aus dieser Lsg. durch Schwefels. als sehr voluminösen Nd. fällt. Die S. ist unl. in allen Lösungsmitteln, bildet mit allen Metallen Salze. Die Alkalisalze sind in W. l., können als Klebe- und Appreturmittel dienen und sollen fabrikmäfsig dargestellt werden. Nach einem Geheimverf. ist es möglich, nebenbei das Jod des Tangs zu gewinnen. (Chem. Ind. **20**. 457—59. 15/10. Christiania.) POSNER.

G. de Negri und **G. Fabrice**, *Paraguayisches Mocayaöl,* Die der Palme, Acroconna scleroraspa MART. (Cocos sclerocaspa), entstammenden Mocayafrüchte enthalten ein dem Cocosöl sehr ähnliches Fett, das in A., Ä., Chlf. u. PAe. ll. ist, wl. in A. von 90°, ll. beim Kochen in diesem. F. 24—29°, E. bei 22°. Die Fettsäuren schm. bei 23—25°, E. 22—20°. Verseifungszahl 240,65, Jodzahl 24,63, Säurezahl 4,5, Verseifungszahl der fetten SS. 254,0, der nicht flüchtigen SS. 244,80. REICHERT-MEISSL'sche Zahl 7,0. Von Farbenrkk. giebt die HEIDENREICH'sche eine gelbliche, die HAUCHECORNE'sche eine ebensolche Färbung. Die BRULLÉ'sche Rk. tritt nur sehr schwach ein, das BECCHI'sche wie die MILIAU'sche Reagens geben keine Färbung. (Giorn. Farm. **1896**. Nr. 12; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1897**. 82; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 194.) PROSKAUER.

P. Giacosa, *Über das Käselab von Carthamus tinctorius.* Dafs die Samen von Carthamus tinctorius ein Käse abscheidendes Enzym enthalten, ist im Orient bekannt. Die gerinnende Wirkung erkennt man schon, wenn man einige zerquetschte Samen in Milch bringt, oder wenn man den zu einem Brei verteilten Samen vorher einige Stunden lang mit einer 0,1%igen Kochsalzlsg. auszieht und den Extrakt der Milch zusetzt. Das Enzym behält seine Wirksamkeit bei 55° C. und wird bei 38° unwirksam. (Molkereiztg. **1897**. 223; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 179.) PROSKAUER.

Lutz, *Amygdalin und Emulsin in den Samen gewisser Pomaceen.* Die Samen wurden mit W. verrieben und destilliert. Das Destillat wurde auf HCy untersucht. Eine Rk. geben die Samen von Malus communis, Cydonia vulgaris, Cydonia japonica, Sorbus aria und aucuparia. Die Samen von letzterer enthielten in 100 g 0,032 g HCy. — Zum Nachweis des Emulsins wurden die Schnittflächen mit MILLON's Reagens, welches vorher mit der fünffachen Menge (mit HNO_3 angesäuertem) W. verd. war, betupft. Die Zellen färben sich hierbei rosa; beim Erwärmen werden nur die emulsinhaltigen hellbraun gefärbt. (Rép. de Pharm. **1897**. 312; Pharm. Centr.-H. **38**. 698. 21/10.) V. SODEN.

L. Maquenne, *Über das mittlere Molekulargewicht der löslichen Substanz keimender Samen.* Der E. von Pflanzensäften mufs in Übereinstimmung mit dem mittleren Molekulargewicht der in den Säften enthaltenen l. Substanzen sein, die Veränderungen des E. können also einen Aufschlufs über die im Laufe der Entw. stattfindenden Umwandlungen der Bestandteile der Pflanze geben. Diese Methode

hat den Vorteil, daſs man die genaue Zus. der Fll. nicht zu kennen braucht. Die Methode ist ferner in allen Entwickelungsstadien u. bei allen Organen der lebenden Pflanzen anwendbar. Vf. lieſs daher Samen auf destilliertem W. keimen, zerpreſste dieselben nach einiger Zeit, bestimmte den E. und den Verdampfungsrückstand des Saftes und berechnete aus diesen Zahlen dann das mittlere Molekulargewicht. In vielen Fällen konnte der direkt ausgepreſste Saft nicht filtriert werden. Er wurde dann mit W. verd. u. mit der verd. Lsg. alsdann die Bestimmungen vorgenommen. In der folgenden Tabelle sind die mit verschiedenen Samen erhaltenen Resultate zusammengestellt:

	Dauer des Keimens	Erstarrungstemperatur. Grade	Trockensubstanz in Prozenten		Mittleres Molekulargewicht
			des Saftes	des Wassers	
Roggen	8 Tage	—0,115	2,70	2,77	445
	12 „	—0,225	2,41	2,47	203
	30 „	—0,31	2,72	2,80	167
Erbsen	8 „	—0,71	10,53	11,77	306
	15 „	—0,425	4,37	4,57	199
	40 „	—0,55	3,23	3,34	112
Weiſse Lupine	15 „	—0,46	5,61	5,94	239
	22 „	—0,425	4,94	5,20	226
	40 „	—0,42	3,02	3,11	137

Die Erniedrigungen des E. sind hier viel gröſser, als bei den in früheren Mitteilungen gemachten Unterss., weil die ausgepreſsten Säfte mit W. verdünnt worden sind. Die entsprechenden Molekulargewichte werden für jede Art im Maſse, wie die Keimung voranschreitet, kleiner. Die Umwandlung der in dem Samen enthaltenen Reservestoffe besteht also nicht einfach in einer Umwandlung der Stärkesubstanz in Zucker, der Eiweiſssubstanz in einfache Amidoverbb., wie Asparagin, sondern es scheinen erst komplexe Prodd. mit hohem Molekulargewicht zu entstehen. Die Analyse bestätigt diese Schluſsfolgerung, da nach achttägiger Keimung der Erbsen und der Lupine nicht die geringste Spur Glucose in den Samen nachweisbar ist.

Das umgekehrte findet bei der Reifung statt. In der folgenden Tabelle sind einige durch die gleiche Methode erhaltenen Resultate mit grünem Getreide zusammengestellt. Die Blätter verschiedenen Alters wurden gesondert untersucht und dabei folgende Daten bei der Unters. des Saftes gewonnen:

	Wassergehalt der Blätter. Prozente	Trockensubstanz in Prozenten des Saftes	Erstarrungstemperatur	Osmotischer Druck	Mittleres Molekulargewicht
Hoch . . .	69,29	14,37	—1,44°	14,9 Atm.	215
Mitte . . .	72,92	12,90	—1,91°	14,8 „	194
Tief	74,76	11,24	—1,33°	14,2 „	176

Der osmotische Druck ist in allen Teilen der Pflanze also derselbe, das Molekulargewicht wächst aber in dem Maſse, wie die Substanz in die Spitze wandert, d. h. in dem Maſse, wie sie sich der Form nähert, welche sie definitiv behalten soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 576—79. [18/10.*].) Hesse.

A. Dastre u. **N. Floresco,** *Neue Gallenfarbstoffe.* In der Galle existieren zwei Farbstoffe, ein gelber und ein grüner, welche von den Vffn. *Biliprasinfarbstoffe*

(STAEDELER) genannt werden. Diesen verdanken die Gallen ihre Färbung. Sie werden als Zwischenfarbstoffe betrachtet, im Gegensatz zum Bilirubin als Anfangs- und dem Biliverdin als Endfarbstoff. Das *gelbbraune Biliprasinpigment (Natriumbiliprasinat)* ist dasjenige, welches der Galle des Kalbes ihre gelbe Farbe erteilt. Es unterscheidet sich von dem Bilirubinpigment dadurch, dafs es 1. durch CO_2-Strom grün gefärbt wird, 2. durch Essigs. und andere SS., besonders in Ggw. von A., grün gefärbt wird und 3. im Vakuum nicht beständig ist und bei Einw. des Lichtes entfärbt wird. — Das *grüne Biliprasinpigment (Biliprasin)* unterscheidet sich vom Biliverdin dadurch, dafs es 1. durch wenige Tropfen Alkali gelb gefärbt wird (Biliprasinat), und 2. die Farbe im Vakuum ebenfalls in Gelb übergeführt wird. Das gelbe Pigment ist das Alkalisalz des grünen Farbstoffs (S.). Die Biliprasins. wird durch CO_2 ausgetrieben, während das Bilirubin u. Biliverdin Carbonate sich zersetzen. Die Biliprasinfarbstoffe sind die Zwischenstadien bei der Oxydation und Hydratation der beiden anderen.

Alle Pigmente leiten sich von dem Bilirubin, dem Fundamentalfarbstoff, ab. Die freiwillige Umwandlung dieses Pigments hängt von der Ggw. von O, von der Rk. des Lösungsmittels, von der Wärme und vom Licht ab. Ausgesprochene alkal. Rk. ist zur B. der Biliprasinfarbstoffe ungünstig, sie begünstigt die Beständigkeit der Bilirubinate. Neutrale oder saure Rk. begünstigen das Auftreten des grünen Biliprasins. Mäfsige Wärme begünstigt die Umwandlung des Bilirubinats in Biliprasinat und auch im geringeren Grade den Übergang in das Biliverdin. Starke Wärme (längeres Erhitzen auf 100°) verändert die Bilirubinate, dieselben werden unl. und schliefslich farblos. Das Licht hat einen sehr bedeutenden Einflufs: Das Bilirubin geht schnell in Biliprasin und auch in Biliverdin über. Möglicherweise beginnt die Umwandlung des Bilirubins bereits in der hepatischen Zelle. In allen Fällen setzt sie sich in der Blase fort. Die künstlichen Bedingungen der Umlagerung (O, Licht, Wärme) sind aber dort nicht vorhanden. Man mufs also ein im Organismus vorhandenes Oxydationsagens annehmen, welches in der Leber vorkommt u. teilweise in die Galle übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sceinces **125**. 581—83. [18/10.*].) HESSE.

Lezé und **Fouard**, *Beitrag zur Erforschung des Käsestoffs der Milch.* Bei der Bestimmung des Säuregehaltes verschiedener Milchproben vollzieht sich gegen Ende der Titration das Neutralisieren durch das Alkali sehr langsam, indem immer wieder saure Rk. von neuem auftritt. Je weiter die Säurebildung in der Milch bereits vorgeschritten war, desto mehr tritt diese Erscheinung hervor, und war die Acidität bereits so weit gediehen, dafs die Milch gerann, so wird die Best. unsicher. Bestimmt man gleichzeitig den Säuregehalt einer geronnenen Milch und denjenigen der durch Filtration davon abgeschiedenen Molke, so findet man letztere weniger sauer als die Milch. Daraus geht hervor, dafs der ausgeschiedene Käsestoff der Träger der Acidität ist. Das Caseïn hat die gleiche Wirkung auch in der frischen Milch. Setzt man 5 ccm einer 1°/₀igen wss. Lsg. von krystall. Phosphors. zu 50 ccm Milch, erwärmt im Wasserbade bis zur völligen Gerinnung, kühlt ab, füllt mit W. auf 400 ccm auf, filtriert, bestimmt den Säuregehalt unter Umrechnung auf 50 ccm Milch u. zieht die Phosphors. ab, so erhält man eine geringere Säuremenge, als wenn man den Säuregehalt in der frischen Milch direkt bestimmt. Vff. nennen den Unterschied „Retrogradation“ und geben an, dafs er bei verschiedenen Milchproben ungleich sei u. je nach der Art des angewandten Scheidemittels (Lab, Metallsalz, S. etc.) wechselt. Sie fanden ferner, dafs die Retrogradation bei selbst säuernder Milch regelmäfsig, aber weniger rasch als der Säuregrad zunimmt. (La laiterie **1897**. 49; Molkereiztg. **1897**. Nr. 21; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 166.) PROSKAUER.

Vaudin, *Untersuchung der Verhältnisse, in denen der phosphorsaure Kalk in der Milch vorhanden ist.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (Ann. Inst. Pasteur **11**.

541; C. **97**. II. 423) stellte Vf. noch fest, dafs die in der Milch vorhandenen Mengen Citronens. mit der Tierart wechseln und in bestimmtem Verhältnis zum Phosphorgehalt stehen. Die in der Milch vorhandene Citronens. ist im Zustande eines alkal. Salzes vorhanden, das dazu dient, den in der Milch enthaltenen phosphorsauren Kalk gelöst zu halten. Diese Lsg. kann nur bei Ggw. von Milchzucker stattfinden. Alle Einflüsse, die das molekulare Gleichgewicht der in der Milch enthaltenen Salze aufheben, veranlassen Ausscheidung von dreibasischem Calciumphosphat unter Vermehrung der freien Säure. (La laiterie **1897**. 51; Molkereiztg. **1897**. 235; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 167.) PROSKAUER.

G. Deissmann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Colostrummilch und Ermittelung der Stoffveränderungen beim Übergang zur normalen Milch, ausgeführt bei mehreren, verschiedenen Rassen angehörigen Kühen und Schafen.* Die Unterss. erstrecken sich auf drei verschiedene Colostrummilche, nämlich von einer Norderditmarsh-, einer Simmenthaler und einer Holländer Kuh. Die Zus. des Colostrums hängt weniger von der Rasse, als von der Eigenart des Tieres ab. Beim Übergang des Colostrums zur normalen Milch zeigen sich die gröfsten Veränderungen gleich nach der Geburt. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an nicht eiweifsartigem Stickstoff in den ersten Stunden; ob als Harnstoff oder als Amidverb., konnte nicht festgestellt werden. Die Mineralstoffe zeigen zwar Schwankungen, sind aber im Colostrum in reichlicherer Menge vorhanden, als in normaler Milch.

Die Schafcolostra sind gleich nach der Geburt sehr reich an Fett, das Caseïn überwiegt das Albumin, das Gesamteiweifs tritt zuerst in weit geringeren Mengen auf, als im Kuhcolostrum, dagegen ist es in der normalen Schafmilch beträchtlicher, als in der Kuhmilch. Auch die Colostrummilch der Schafe enthält N-Verbb., die nicht den Eiweifskörpern angehören; dieselben zeigten aber bei den Versuchsschafen keine Übereinstimmung in ihrem Auftreten. (Diss. Heidelberg; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 167—68.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

G. Romyn, *Apparat zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.* Man füllt die in Fig. 87 abgebildete Pipette (welche von GREINER und FRIEDRICHS, Stützerbach in Thüringen, zu beziehen ist) durch den unteren Hahn u. schliefst beide Hähne, wenn durch den oberen das vier- bis fünffache des Inhalts abgeflossen ist. Man schleudert sodann die obere Mefsröhre aus und füllt in dieselbe 1 ccm einer Fl., die 12 g Manganchlorür und 8,5 g KJ auf 100 ccm enthält. Durch Öffnen des oberen und unteren Hahnes läfst man die Fl. einfliefsen, mischt durch Umschütteln und fügt dann auf dieselbe Weise nach einander 1 ccm Seignettesalzlsg. (D. 1,255) u. 1 ccm Natronlauge (D. 1,105) zu. Die gemischten Fll. bleiben 10 Minuten ruhig stehen. Die alkal. Mangantartratlsg. bindet den gel. O und macht beim Ansäuern mit 1 ccm Salzs. (D. 1,126) aus dem Jodkalium eine dem O äquivalente Menge Jod frei. Man entleert dann die Pipette in einen Kolben u. titriert das Jod mit Thiosulfat und Stärkelsg. (Z. angew. Ch. **1897**. 658. 15/10.)

Fig. 87.

HAEFCKE.

Gerda Troili-Petersson, *Petersson-Palmqvist's Kohlensäureapparat, modifiziert für Ventilationsuntersuchungen.* Der von PETERSSON beschriebene Kohlensäureapp.

(Z. anal. Ch. **25**. 467; **26**. 597; Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2129) ist für die Zwecke der Ventilationsprüfung bereits von TEICH (Arch. Hyg. **19**. 38; C. **94**. I. 105) modifiziert worden. Vf. hat weitere Abänderungen zu letztgenanntem Zwecke an dem App. angebracht, wobei es darauf ankam, sowohl versandte Luftproben zu analysieren, als auch den App. tragbar zu machen. Der App. für die Unterss. von verschickten Luftproben besitzt eine bewegliche Quecksilberwanne, die durch einen Gummischlauch und einen Hahn mit einer Gaspipette, die unten zu einem fein graduierten Rohr verlängert ist, in Verb. steht. Durch Heben und Senken des Quecksilbergefäfses macht man wie bei der GEISSLER'schen Quecksilberluftpumpe die Pipette luftleer und saugt dann in letztere aus einer mit der zu untersuchenden Luft beschickten, pipettenartig aussehenden Röhre diese ein. Die Kohlensäure wird mittels eines mit Kali gefüllten Orsatgefäfses absorbiert. Die Kohlensäuremenge wird hierbei aus dem Verlust an Volum, wie üblich, bestimmt. Die Störungen, welche die Temperatur- und Atmosphärendruckveränderungen hervorrufen, kompensieren sich dadurch, dafs die Pipette, wie beim ursprünglichen App., bei den Messungen durch ein Differentialmanometer mit einem Kompensator verbunden ist, so dafs mit Hilfe des Index die Luft in den Behältern auf gleichen Druck eingestellt werden kann. Um die Temperaturänderungen unschädlich zu machen, stehen Pipette und Kompensator in einer Wanne mit W., das ihnen den gleichen Wärmegrad erteilt. Die Luft wird feucht analysiert. — Die zur Aufnahme der zu untersuchenden Luft bestimmten Pipetten fassen 150 ccm, werden mittels des App. evakuiert u. an einem Ende, das zu einem feinen Rohr ausgezogen ist, zugeschmolzen. Um die Pipette mit der Luft zu füllen, bricht man die Spitze ab und schmilzt sie nach Einströmen der zu prüfenden Luft wieder zu.

Der tragbare App. hat denselben Typus wie der vorige, ist aber von Temperaturänderungen nicht ganz unabhängig. Bei einer Form des App. ist der Index abgeändert, der hier nicht aus Petroleum, sondern aus der für die Absorption dienenden Kalilauge besteht. (Z. Hyg. **26**. 57—64. Hyg. Inst. Stockholm.) PROSKAUER.

Julius Ohly, *Bestimmung des Phosphors in Stahl, Eisen und Eisenerzen.* Man löst in Salpeters., oxydiert mit Permanganat, bringt das Mangansuperoxyd durch Zusatz einiger Tropfen Zuckerlsg. unter Vermeidung eines Überschusses in Lsg., fällt bei 60° mit Ammoniummolybdat, wäscht den Nd. zuerst mit verdünnter Salpeters., darauf mit Salpeterlsg., löst ihn in gemessener Natronlauge u titriert mit Salpeters. und Phenolphtaleïn den Überschufs zurück. Die Salpeters. wird unter Anwendung eines Stahles von bekanntem Phosphorgehalt so gestellt, dafs 1 ccm 0,01% Phosphor entspricht, wenn die Einwage 2 g beträgt; das entspricht einer Verdünnung von 100 ccm auf 11 l. — Die Schleudermethode von GOEZ kann auch zur Bestimmung des Phosphors in Erzen gut Verwendung finden. (Chem. News **76**. 200—1. 22/10.) BODLÄNDER.

G. Lunge und **Edward Cedercreutz**, *Zur Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens und zur Reinigung des letzteren.* Das aus technischem Calciumcarbid durch Einw. von W. erhaltene Gas enthält bis zu 4% Verunreinigungen: H_2S, H_3P, NH_3, CO, H, N und O. Wesentlich von diesen sind H_2S und H_3P. Die Unters. des Calciumcarbids wird sehr erschwert durch die so ungleiche, wenig homogene Beschaffenheit der in den Handel kommenden Blöcke. Wegen der durch die Luftfeuchtigkeit sofort bewirkten Zers. schlagen Vff. vor, zur Erlangung eines nur einigermafsen als Durchschnitt anzusehenden Musters das Material schnell in erbsengrofse Stücke zu zerschlagen und davon 50 oder besser 100 g zur Analyse zu verwenden. 100 g reines Calciumcarbid würden 40,625 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck trocken 34,877 l einnehmen. Technisches Calciumcarbid giebt weniger Gas, sollte aber nicht unter 300 l pro Kg. liefern. Da das Gas

bei gewöhnlicher Temperatur und Druck aufgefangen und gemessen werden mufs, so mufs für die Unters. von 100 g Calciumcarbid ein Gasometer von 40 l Inhalt vorhanden sein. Vff. wandten hierzu einen App. an, der aus einem mit W. gefüllten, oben offenen Blechcylinder besteht, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man in bekannter Weise ein bis zum Boden führendes und sich dort umbiegendes, festes Rohr verwenden oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwicklungsgefäfs durch ein Kautschukrohr verbunden ist, so dafs die Glocke ungehindert emporsteigen kann. Aufserdem befindet sich im Deckel ein Stutzen mit Hahn, durch welchen das Gas nach beendigter Operation ausgetrieben u. verbrannt wird. Eine der Führungsstangen trägt eine Skala, auf welcher ein an der Glocke angebrachter Zeiger das Volum des entwickelten Gases anzeigt.

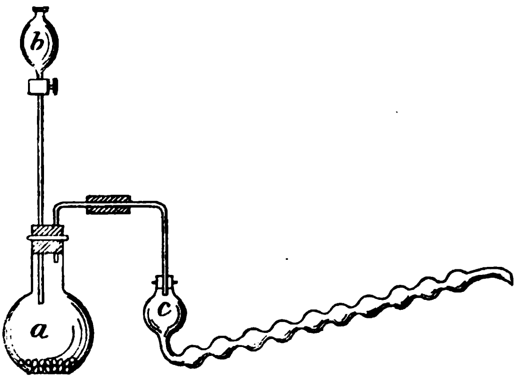


Fig. 88.

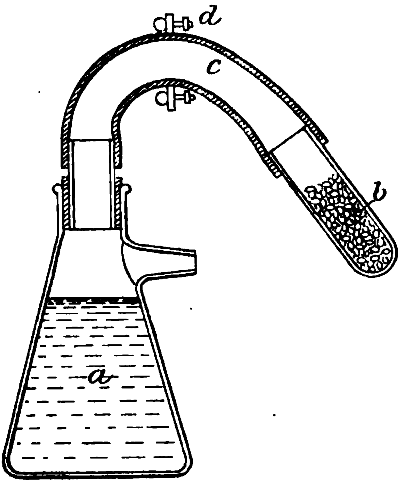


Fig. 89.

Da Acetylen in W. ll. ist, so mufs man das Sperrw. des App. zuvor mit dem Gase sättigen. Konz. Kochsalzlsg. löst sehr wenig Acetylen auf, eignet sich daher besser als Sperrfl. Zur Zers. des Calciumcarbids verwenden Vff. entweder den in Fig. 88 skizzierten App., wo das gewogene Carbid in dem Kolben *a* mit dem aus dem Tropftrichter *b* ausfliefsenden W. in Berührung kommt, so dafs das entwickelte Acetylen durch das zweite unter dem Stopfen einmündende Rohr entweicht; oder sie gebrauchen den in Fig. 89 abgebildeten App., wo umgekehrt verfahren wird. Das Carbid wird in dem Rohre *b* abgewogen u. letzteres sofort in den weiten u. dicken Kautschukschlauch *c* gesteckt, der mindestens an diesem Ende ganz trocken sein mufs. Durch Heben von *c* läfst man das Carbid in die im Kolben *a* befindliche Kochsalzlsg. fallen, u. zwar, um die Entw. nicht zu stürmisch zu gestalten, allmählich durch teilweises Verschliefsen des Kautschukschlauches vermittels der Klemmschraube *d*. Zur Oxydation der H_3P dient eine Lsg. von Natriumhypochlorid, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklsg. mit Natriumcarbonat entsteht. Die filtrierte Lsg. absorbiert den H_3P mit aller Leichtigkeit, u. man kann die entstandene Phosphors. ohne weiteres durch Fällung mit Magnesiamixtur bestimmen. Eine Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorids ist nicht nötig. Zur praktischen Ausführung dient der in Fig. 88 abgebildete App. In den gut ausgetrockneten Halbliterkolben *a* trägt man 50—70 g erbsengrofse Stücke des Carbids ein (Staub giebt eine zu stür-

mische Gasentw. u. ist überhaupt nicht ohne Gasverlust zu erhalten). Die Wägung. erfolgt am besten in dem vorher tarierten Kolben selbst. Die Mündung des Tropftrichters *b* ist zu einer Spitze ausgezogen. Der Kolben kommuniziert mit einem der bekannten Zehnkugelapp. *c*, welcher mit 75 ccm einer 2—3%igen Hypochloridlsg. beschickt wird. Der Zufluſs des W. aus *b* wird so reguliert, das pro Minute 6 bis 7 Tropfen austreten. In 3—4 Stunden ist die Gasentw. beendigt. Man füllt danach den Kolben bis zum Halse mit W., saugt etwas Luft durch, entleert das Zehnkugelrohr in ein Becherglas, spült nach und fällt mit Magnesiamixtur. Das Verf. kann auch zur Bestimmung des S dienen. Man fällt alsdann P_2O_5 mit einer schwefelsäurefreien Magnesiamixtur, säuert das Filtrat mit Salzs. an und fällt mit $BaCl_2$. Man findet jedoch auf diese Weise in dem von einem und demselben Carbid abgegebenen Gase ziemlich groſse Abweichungen. Es geht augenscheinlich bei Verschiedenheiten in der Behandlung des Carbids, wie Temperatur, Wassermenge etc., mehr oder weniger S in das Gas. S ist nach den Verss. der Vff. nicht nur in Form von H_2S, sondern auch in anderen Formen im Gase vorhanden.

Die hier beschriebene analytische Methode läſst sich auch zur Reinigung des technischen Acetylens verwenden. Man verwendet jedoch dann zweckmäſsiger Chlorkalk in Lsg. oder als dünnen Brei; am einfachsten ist die Anwendung desselben in fester Form bei Ggw. von genügend Feuchtigkeit. Zum Zurückhalten der mit fortgerissenen festen oder gasförmigen Chlorverbb. schaltet man hinter dem Gefäſs mit Chlorkalk ein solches mit Kalk ein. Man trocknet das Acetylen mit Schwefelsäure vom D. 1,6—1,7. (Z. angew. Ch. **1897**. 651—55. 15/10. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) Haefcke.

Forster u. **Riechelmann**, *Vorprüfung von Käse.* Vff. verwenden hierzu nicht, wie Henzold und Hefelmann (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 7; C. **97**. I. 1002), 300—500 g, bezw. 20—50 g Käse, sondern nur 3—5 g, wodurch sehr schnell die für die refraktometrische Prüfung erforderliche Menge Fett gewonnen werden kann. Zur weiteren Unters. werden die Gerber'schen beiderseits offenen Butyrometer als Zersetzungsgefäſse, die Gerber'sche Schwefels. (D. 1,820—1,825) u. event. auch die Zentrifuge verwendet. Aus der dünnen Käsescheibe werden feine Stückchen geschnitten, in das Butyrometer gebracht, mit ca. 6,5 ccm h. W. und nach dem Schütteln mit 6,5 ccm obiger Schwefelsäure versetzt. Dann füllt man h. W. bis zum oberen Ende des graduierten engen Teiles des Butyrometers u. überläſst das Ganze der Ruhe. Von dem an der Oberfläche angesammelten Fett wird ein Tropfen in das Refraktometer gebracht. Mittels Zentrifuge läſst sich die Fettabscheidung beschleunigen. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 159; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 180.) Proskauer.

F. Jean, *Analyse des konservierten Eigelbes.* Wasserbestimmung: 10 g Eigelb werden nach Zusatz von einigen Tropfen Essigs. bei 50—60° eingetrocknet u. dann bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Fettbestimmung: Der Trockenrückstand wird mit PAe. ausgezogen; das Trocknen des Fettes hat bei 110—115° zu geschehen. Die wasserlöslichen Extraktstoffe ermittelt man im fettfreien Rückstand, den man mit W. auslaugt. Trocknen des wss. Rückstandes bei 100°. — Die Asche bestimmt man in 10 g Substanz. — Zum Nachweis von Konservierungsmitteln trocknet man 10 g Substanz bei 110°, kocht sie mit W. aus, giebt etwas Tannin hinzu und filtriert. Das Filtrat untersucht man auf Chloride, Bors., Salicyls., Nitrate etc. Drei Proben reinen Eigelbs enthielten im Mittel 52,6% W., 1,4% Asche, 28% Fett und 18% sonstige Bestandteile. (Mon. scient. [4] **6**. 561; Z. anal. Ch. **36**. 406; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 162.) Proskauer.

F. Fuchs und **F. Schiff**, *Methode zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid.* Zum Auffangen des Acetylens im Gasometer bei der Best. des Calciumcarbids ist W., welches bekanntlich sein gleiches Volum Acetylen absorbiert, allein

nicht geeignet. Vff. verwenden daher als Füllung des Gasometers W., welches mit einer ca. 15 mm dicken Schicht von Olivenöl, das vorher mit Acetylengas gesättigt war (Aufnahme 48 Vol.-%), bedeckt ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, daſs während der Dauer einer quantitativen Bestimmung (ca. 3 Stunden) etwas Acetylen im Gasometer von der darunter befindlichen Ölwasserschicht absorbiert wird, wodurch ein Fehler von $1^1/_2$—2% entsteht. Bei der Zers. des Calciumcarbids durch W. sind ferner folgende Vorsichtsmaſsregeln zu beachten: Das Carbid ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nur in Stücken zu verwenden. Das zur Entw. des Acetylens nötige W. darf nur langsam zum Carbid zutropfen; man erreicht so unter starker Erwärmung ein Aufblähen des Carbids, welches dadurch so porös wird, daſs sämtliche Carbidteilchen vom W. getroffen werden. Um dabei ein Entweichen des entw. Acetylens durch den mit W. gefüllten Tropftrichter zu vermeiden, was infolge des Gegendruckes der im Gasometer befindlichen Flüssigkeitssäule leicht stattfinden kann, empfiehlt es sich, den Gasometer mit einer Hebevorrichtung zu versehen, welche, als Aspirator wirkend, eine gleichmäſsige Gasentw. befördert. Da ferner das in das Entwicklungsgefäſs zugetropfte W. durch Verdrängen der Luft ein falsches Resultat bewirken könnte, so muſs man das W., welches ja ein gleiches Volum Acetylen absorbiert, nach beendeter Rk. im Entwicklungsgefäſs mit dem Gas tüchtig durchschütteln. Der Gasometer darf keine Metallbestandteile (Kupfer, Messing etc.) enthalten. Das Gas darf nur die Ölschicht, nicht das W. treffen. — Ausführung der Bestimmung: ca. 30 g Carbid in Stücken von 2—3 cm Dicke werden in die als Entwicklungsgefäſs dienende WOULFF'sche Flasche *W* (Fig. 90) von ca. $^1/_2$ l Inhalt, deren Boden mit einer Asbestschicht bedeckt ist, gegeben, die drei Kautschukstöpsel mit Thermometer, Scheidetrichter und Rohr *t'* eingefügt u. *t'* mit *t* verbunden. Vorher sind Gasometer *G* (Inhalt 1,5 l) mit Ölschicht und W. u. die Röhren *rr'* durch Einblasen bei *a* mit W. gefüllt, Klemmschraube *c* geschlossen und das ca. $^1/_2$ m lange Rohr *s* angesetzt, so daſs es bis auf den Boden der Flasche *M* reicht, in welcher 1 l W. vorgelegt ist. Nach dem Zutropfen des W. (200 ccm) aus dem Scheidetrichter beginnt sofort die Gasentw., wodurch sich Rohr *s* mit W. füllt und nun als regulierender Heber wirkt. Nach beendeter Rk. (Dauer $1^1/_2$ Stunden, Temperatur steigt auf ca. 50° C.) und wieder erreichter Anfangstemperatur wird *W* geschüttelt, *c* geschlossen, *M* und *s* entfernt und *r'* in ein mit 1 l W. gefülltes Becherglas gesenkt. Hierauf wird *c* unter W. geöffnet und das dadurch zurückgesaugte W. durch Nachgieſsen einer gemessenen Wassermenge so lange ersetzt, bis die Niveaux konstant gleich hoch stehen. Das abgesperrte Gasvolum steht nun wieder unter Atmosphärendruck bei Anfangstemperatur, so daſs die nach *M* abgeflossene Wassermenge abzüglich der vorgelegten und des zurückgesaugten W. das Volum des entw. Acetylens angiebt. Dieses Volum wird unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Tension des Wasserdampfes auf 0° und 760 mm reduziert und in Litern auf 1 kg Carbid ausgedrückt. Die Vff. erhielten bei Unters. des Carbids der Neuhäuser Fabriken aus einer Probe 286,8 und

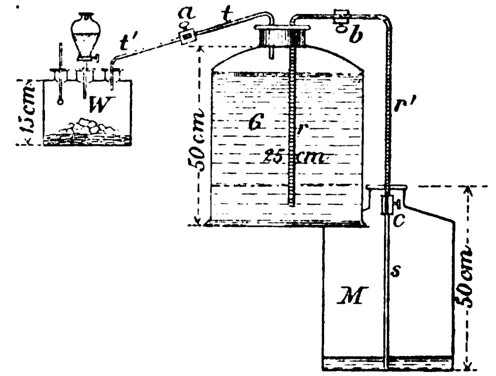


Fig. 90.

aus einer anderen 297,6 l Gas. (Chem.-Ztg. **21.** 875—76. 20/10. Wien. Chemisch-analytisches Lab.) v. SODEN.

Goff, *Bestimmung von Glucose im Harne mit Methylenblau.* Während Harn ebenso wie Glucose entfärbend auf Methylenblau einwirkt, ist dieses bei verdünntem Harn nicht der Fall. Man prüft daher auf Glucose, indem man zu 1 ccm verd. Harn (1 : 3) 5—6 ccm mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte Methylenblaulsg. ($^1/_{5000}$) zufügt; glucosehaltiger Harn wird sofort entfärbt oder blafsgelb, während normaler die blaue Farbe beibehält. — Um diese Rk. quantitativ zu benutzen, werden 30 ccm Methylenblaulsg. mit 1 ccm 4,5%ig. Kalilauge vermischt u. tropfenweise zu 1 ccm verd. Harn, welcher mit etwas Xylol überschichtet und in sd. W. gestellt worden ist, bis zur bleibenden Blaufärbung zugegeben. Das Xylol dient zur Abhaltung des O der Luft, damit das gebildete Methylenweifs nicht oxydiert wird. Der zu untersuchende Harn darf nicht mehr wie 0,3% Glucose enthalten. 1 ccm 0,1%ig. Glucoselsg. brauchten 6,5 ccm Methylenblaureagens. Harnstoff, Harns., NaCl, Kreatinin, Peptone, Albumine reduzieren Methylenblau nicht; Gallenfarbstoffe färben grün. (Rép. de Pharm. **1897.** 250; Pharm. Centr.-H. **38.** 706—7. 21/10.) v. SODEN.

A. E. Austin, *Über die quantitative Bestimmung des Glykogens in der Leber.* Das Verf. von KÜLZ (Z. Biolog. **22.** 191) hat den Nachteil, dafs der Nd. von Eiweifskörpern Glykogen enthält u. von diesem nur durch öfteres Verreiben von BRÜCKE's Lsg. unter Zusatz von Salzs. zu befreien ist, wodurch leicht Verluste eintreten. Ferner wird durch die Behandlung mit Kalilauge ein Teil des Glykogens zerstört. Vf. hat auf die Veranlassung von SALKOWSKI versucht, die KÜLZ'sche Methode dadurch zu modifizieren, dafs er die Leber durch Pepsinverdauung auflöst. Die Leber wird zuerst mit W. ausgekocht, in der wss. Lsg. wird das Glykogen in der üblichen Weise bestimmt, der Rückstand wird mit Pepsinsalzs. verdaut, in der Regel 2 Tage lang. Die Verdauungsfl., ursprünglich 1 l, wird neutralisiert, auf 200 ccm eingedampft, mit Salzs. angesäuert, filtriert u. nachgewaschen. Das Filtrat wird mit dem doppelten Volum A. versetzt, der Nd. am anderen Tage abfiltriert, mit 62%igem A. ausgewaschen und in wenig W. auf dem Wasserbade gelöst. Von geringen Mengen ungel. Substanz wird abfiltriert und im Filtrate das Glykogen nach Ausfällung der Eiweifskörper mit BRÜCKE's Reagens in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das so erhaltene Glykogen ist stickstofffrei. Der bei der Verdauung gebliebene Rückstand, vereint mit der aus der ersten Glykogenfällung durch W. ausgeschiedenen Substanz, wird nach KÜLZ auf Glykogen verarbeitet. (VIRCHOW's Arch. **150.** 185—96. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Salzen von Diazo- und Tetrazoverbindungen mit β-Naphtolsulfosäuren.* In dem Verfahren des Hauptpatentes läfst sich an Stelle der β-Naphtoltrisulfosäuren mit Vorteil die leicht zugängliche β_1-Naphtol-α_1-sulfosäure verwenden. Läfst man nämlich Salze von Tetrazoverbindungen in neutraler oder mineralsaurer Lsg. auf die Salze von β_1-Naphtol-α-sulfos. einwirken, so entsteht ganz glatt ein normales naphtolsulfosaures Salz der Tetrazoverb. Das beste Resultat wurde mit der Tetrazoverb. des Dianisidins erzielt. Das daraus erhältliche beständige naphtosulfosaure Tetrazosalz stellt ein braunrotes Pulver dar. Die wss. Lsg. desselben giebt mit einer alkal. β-Naphtollsg. einen blauen Nd., indem sich direkt der β-Naphtholazofarbstoff bildet. In konz.

Schwefels. löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe. Weiter hat sich gezeigt, daſs nicht nur die Tetrazoverb. der Diphenylreihe mit den β-naphtoltrisulfosauren, bezw. den β_1-naphtol-α_1-sulfosauren Salzen beständige Salze liefern, sondern daſs auch andere Diazoverbb. in diesem Verf. verwendet werden können, besonders das Nitrodiazobenzolchlorid, bezw. andere Salze des Nitrodiazobzl. mit Mineralss. (Patentbl. **18.** 574. DRP. 93305. 15/5. 95. — Zus.-Pat. zu 92169. 21/4. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diacetyl-p-äthylamido- und -methylamidophenol.* Das am Stickstoff monoäthylierte, bezw. monomethylierte Acetol-p-amidophenol (vergleiche bezüglich des ersteren die Patentschrift 79098; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 366) wird mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. Das p-Diacetyläthylamidophenol krystallisiert in Blättchen vom F. 57—58°; das p-Diacetylmethylamidophenol krystallisiert in Prismen vom F. 97—98°. Die beiden Verbb. besitzen antalgische und namentlich narkotische Wirkung und sollen daher als Arzneimittel Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 574. DRP. 93307. 17/7. 96.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Terpenalkohols, Reuniol genannt, aus Réunion-Geraniumöl.* Réunion-Geraniumöl, das zweckmäſsig vorher verseift worden ist, wird mit Camphersäureanhydrid auf 140° erhitzt u. dann mit Wasserdampf behandelt, wodurch alle flüchtigen Verunreinigungen übergehen, während im Destillationsgefäſs der schwer flüchtige Camphersäureester des (nach der Ansicht des Erfinders neuen) Terpenalkoh. zurückbleibt. Der Ester wird darauf verseift und der A. mit Wasserdampf rektifiziert. Das Reuniol sd. bei gewöhnlichem Luftdruck bei 226° und unterscheidet sich vom Rhodinol und Geraniol charakteristisch dadurch, daſs es die krystallinische Verb. mit Chlorcalcium nicht bildet. Es soll in der Parfümerie Verwendung finden. (Patentbl. **18.** 574. DRP. 93538. 21/2. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Statt der aromatischen Benzylbasen und Nitrobenzylbasen, wie nach dem Hauptpatent, werden deren Sulfoss., $C_6H_4<^{NH\cdot CH_2C_6H_5}_{SO_3H}$, bezw. $C_6H_4<^{NH\cdot CH_2C_6H_4NO_2}_{SO_3H}$, in alkal. Lsg. mit alkal. oder neutralen Oxydationsmitteln zu den entsprechenden Benzylidensulfoss. oxydiert und letztere durch verd. Mineralss. gemäſs der Gleichung:

$$C_6H_4<^{N:CHC_6H_5}_{SO_3H} + H_2O = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H} + C_6H_5CHO$$

in aromatische Aminsulfoss. und Aldehyde zerlegt. Die sulfurierten Benzyl- und Nitrobenzylbasen eignen sich für die Darst. von Benzaldehyd, bezw. Nitrobenzaldehyd in manchen Fällen besser als die nicht sulfurierten Benzyl-, bezw. Nitrobenzylbasen. (Patentbl. **18.** 591. DRP. 93539. 21/2. 97. — II. Zus.-Pat. zu 91503. 14/5. 96.; vgl. C. **97.** I. 1007 und I. Zus.-Pat. 92084 S. 456.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Tannin und Formaldehyd.* Gerbstoffe und Formaldehyd vereinigen sich durch Erhitzen unter Druck zu Kondensationsprodd., welche in ihren Eigenschaften den unter Anwendung von Kondensationsmitteln erhaltenen Verbb. der Patente 88082 u. 88841 gleichen. Sie sollen unter der Bezeichnung „Tannoforme“ in der Medizin Verwendung finden. Man erhält die Verbb. in Form leichter, weiſsrötlicher Pulver, welche in W. unl., in Alkalien u. Ammoniak mit gelber bis braunroter Farbe löslich sind. Ihre Lsgg. in konzentrierter Schwefels. geben charakteristische Farbreaktionen (Patentbl. **18.** 608. DRP. 93593. 10/12. 96. – II. Zus.-Pat. zu 88082. 13/6. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 750, bez. C. **96.** II. 1016 u. I. Zus.-Pat. 88841, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 932; C. **97.** I. 271.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorierten m-Kresols.* Zu dem in dem Hauptpatent 90847 beschriebenen Chlor-m-kresol kann man auch in der Weise gelangen, daſs man das Chlor-m-kresol zunächst esterifiziert und alsdann den Ester chloriert. Durch diesen Schutz der Hydroxylgruppe wird eine noch etwas glattere Chlorierung erzielt. (Patentbl. **18.** 608. DRP. 93694. 8/5. 95. — Zus.-Pat. zu 90847. 9/4. 95.; vgl. C. **97.** I. 1007.)

E. Froelich, Pabianice, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure und Paraldehyd, resp. Acetaldehyd.* β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfos. (γ-S.) und Paraldehyd, resp. Acetaldehyd reagieren mit einander unter Bildung eines gelbgefärbten Kondensationsprod., das mit Basen prachtvoll krystallisierende Salze liefert. Wahrscheinlich ist das Kondensationsprod. ein Chinaldinderivat der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_4(OH)(SO_3H)\langle{}^{CH\,:\,CH}_{N\,:\,\overset{|}{C}\cdot CH_3},$$

da an Stelle des Paraldehyds mit gleichem Erfolge auch Aldol, bezw. Paraldol verwendet werden kann. Die Kondensation gelingt sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Salzs. als auch bei erhöhter Temperatur ohne Salzs. Salzs. scheidet aus dem Natriumsalz die freie S. als gelblichweiſse Gallerte ab, die sich beim Erwärmen in eine körnige, leicht filtrierbare Masse verwandelt. Mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, giebt die S. ein Prod., das ähnlich wie das sogenannte Chinolingelb die Wollfaser in gelben Tönen anfärbt. (Patentbl. **18**. 608. DRP. 93695. 12/5. 96.

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung des Chlorkohlensäureäthers des Cinchonidins.* In genau gleicher Weise wie der im Hauptpatent beschriebene Chlorkohlensäureäther des Chinins kann auch der entsprechende Ä des Cinchonidins erhalten werden, wenn man Phosgengas auf Cinchonidin einwirken läſst. Der Ä. der Zusammensetzung $CO<^{OC_{19}H_{21}N_2}_{Cl}$ bildet farblose, vollkommen geschmacklose Nadeln, welche bei 191° C. schmelzen. In W., Ä. und kaltem A. ist er swl., dagegen leicht im h. A. und Chlf. Er reagiert neutral, löst sich aber in SS. (Patentbl. **18**. 608. DRP. 93698. 4/8. 96. — Zus.-Pat. zu 90848. 29/10. 95.; vgl. C. **97**. I. 838.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Paraleukanilin.* Reines Paraleukanilin erhält man durch Einw. von Methylendiphenylhydroxylamin der Patentschrift 87972 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. Ref. 747; C. **96**. II. 1048) bei Ggw. oder Abwesenheit von Formaldehyd auf überschüssiges Anilin u. salzsaures Anilin, sowie durch Kondensation von Phenylhydroxylamin, Formaldehyd, Anilin u. salzsaurem Anilin. Die Rk. vollzieht sich beim Erwärmen der Mischung auf 100—110°. Nach dem Erkalten wird die Masse mit W. ausgekocht u. die erhaltenen Krystalle werden getrocknet. (Patentbl. **18**. 609. DRP. 93699. 10/9. 96.)

A. F. Diehl, Weimar, *Extraktionsverfahren für Gerbstoffe.* Um ein Zusammenbacken des auszulaugenden Gerbstoffmaterials zu verhüten, bringt man es in üblicher Weise in Bottiche, wo es von oben her der Einw. von ausgespritztem W. unterliegt, und führt von unten her kräftige Wasserstrahlen nach oben. Letztere wühlen das Material auf und verhindern somit das lästige Zusammenbacken. Durch das Auslaugen auf k. Wege erhält man ein Prod., mit dem sich ohne chemische Hilfsmittel wie bei der altbewährten Grubengerbmethode gerben läſst. (Patentbl. **18**. 624. DRP. 93939. 19/4. 96.)

Chemische Fabrik Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Tribenzoylgallussäure.* Die Tribenzoylgallussäure wird in der Weise dargestellt, daſs eine alkal. Lsg. von Galluss. mit Benzoylchlorid geschüttelt u. das entstehende Prod. nach dem Auskochen mit W. durch Krystallisation gereinigt wird. Die Verb. ist unl. in W., zll. in h. A., schwerer in k., mäſsig l. in h. Bzl. Sie ist farb-, geruch- und geschmacklos. Das Prod. zeigt eine absolute Beständigkeit beim Aufbewahren und gegen alle Substanzen, mit denen es bei innerer Darreichung im Munde, Speiseröhre u. Magen zusammentrifft. Es passiert demnach diese Körperteile völlig unzers. Dagegen tritt eine äuſserst leichte u. vollständige Spaltung im Darm ein unter Freiwerden von Galluss., welche dann in ausgeprägter Weise ihre spezifischen Eigenschaften als Adstringens geltend macht. (Patentbl. **18**. 625. DRP. 93942. 30/10. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 16. Nov. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 23. 8. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. L. Callendar u. H. T. Barnes, *Über die Veränderung der elektromotorischen Kraft verschiedener Formen des Clarkelements mit der Temperatur und mit der Konzentration der Lösung.* Bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft von Clarkelementen ergaben sich erhebliche Schwankungen bei Zellen ungleicher Konstruktion. Die Temperaturkoeffizienten lagen zwischen 0,00045 u. 0,00069, während der gewöhnlich angenommene Wert 0,00078 ist. Die Elemente waren nach der Vorschrift des Board of Trade Memorandum aufgebaut. Sie waren gesättigt und enthielten viel überschüssige Krystalle. Der Wert des Koeffizienten variierte nicht mit der Menge der Krystalle, sondern mit ihrer Entfernung vom Ende des Zinkstabs. Daraus ergiebt sich, daſs die Ursachen der Differenzen in der Verschiedenheit der Diffusion des Zinksulfats bei Temperaturänderungen zu suchen ist. Für genaue Bestimmungen der Temperaturkoeffizienten wurden die Elemente in Bäder konstanter Temperatur eingetaucht. Die Messung erfolgte nach der POGGENDORFF'schen Methode. Wurden zwei Elemente von 14 auf 25° erwärmt, so fiel bei dem Element, welches nicht geschüttelt wurde, die elektromotorische Kraft ganz allmählich und erreichte erst nach 14 Tagen den der Temperatur von 25° entsprechenden Wert der elektromotorischen Kraft, während ein anderes Element, welches, nachdem es einige Zeit auf 25° erwärmt und dann geschüttelt worden war, sofort die normale elektromotorische Kraft zeigte. Es geht daraus hervor, daſs die Lsg. über den Krystallen beim ruhigen Stehen nur sehr langsam die der Sättigung bei höherer Temperatur entsprechende Konzentration erreicht.

Um den aus der Verzögerung der Diffusion erwachsenen Fehler zu umgehen, konstruierten die Vff. Clarkelemente, in denen der Zinkstab nicht von Zinksulfatlsg., sondern von feuchten Krystallen von Zinksulfat umgeben war. Die als „Crystal Cells" bezeichneten Elemente nahmen ihren normalen Wert in 10 Minuten an, wenn man sie mit einer Temperatur von 0 oder 40° in ein Bad von 15° brachte. Die elektromotorische Kraft E_t bei der Temperatur t ist:

$$E_t = E_{15} - 0{,}001200\,(t - 15) - 0{,}0000062\,(t - 15)^2.$$

Der Temperaturkoeffizient bei der Temperatur t beträgt:

$$-0{,}000837 - 0{,}0000087\,(t - 15).$$

Auſser diesen Zellen, bei denen der Verschluſs durch Marineleim oder Paraffinwachs ausgeführt wurde, geben die Vff. noch mehrere Formen hermetisch verschlossener Elemente an, in denen die Zuführungsdrähte in Glasröhren eingeschmolzen waren.

Elemente mit ungesättigten Zinksulfatlsgg. erwiesen sich nicht als praktisch, weil durch Kurzschluſs oder zu groſse Temperaturschwankungen kleine Änderungen der elektromotorischen Kraft eintreten. — Gelegenlich dieser Unterss. wurden Bestimmungen von D. von Lsgg. von Zinksulfat vorgenommen. In der folgenden Tabelle bedeutet p die Gramme $ZnSO_4$ in 100 g-Lsg., d bedeutet D^{20}., w giebt die Gramme $ZnSO_4$ in Kubikzentimetern der Lsg. an. Da D^{20}. des W. 0,9982 ist, so sind die

Werte von 0,9982 + $w-d$ in der vierten Spalte die Mengen des durch das Zinksulfat aus 1 ccm verdrängten W. Es ergiebt sich, dafs bis zu D. 1,150 das Zinksulfat ohne Volumveränderung aufgenommen wird, dafs aber über diese D. hinaus jedes Molekül $ZnSO_4$ ein Molekül W. verdrängt. Man kann sonach d nach der Formel berechnen:

$$d = 0{,}9982 + w\,\frac{18(w-0{,}150)}{161}.$$

Die fünfte Spalte enthält die nach dieser Formel berechneten Werte der vierten Spalte.

Dichte der Zinksulfatlösungen.

$ZnSO_4$ % p	D^{20}. d	$ZnSO_4$ g im ccm w	0,9982 + w —d	0,982 + w —d berechnet
6,35	1,0653	0,0677	0,0006	0,0000
8,46	1,0896	0,0923	0,0009	0,0000
13,49	1,1522	0,1557	0,0017	0,0006
17,69	1,2020	0,2130	0,0092	0,0070
23,75	1,2872	0,3062	0,0172	0,0174
27,27	1,3418	0,3667	0,0231	0,0242
33,21	1,4400	0,4790	0,0372	0,0367

Wurden Clarkelemente ohne Krystalle mit Zinksulfatlsgg. beschickt, und wurde die elektromotorische Kraft bei 15° bestimmt, so ergab sich, dafs die Differenz dE der elektromotorischen Kraft von der der Normalzelle in linearer Abhängigkeit vom Gewicht w des Zinksulfats in einem Kubikzentimeter steht. Es ist:

$$dE = 42{,}0 - 88{,}0\,w \text{ Millivolts.}$$

Es wurden auch Bestimmungen der Löslichkeit von Zinksulfat bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Die Beobachtungen wurden durch eine lineare Gleichung:

$$p = 29{,}5 + 0{,}270\,t$$

ausgedrückt, worin t den Prozentgehalt der Lsg. an $ZnSO_4$ ausdrückt. Trägt man die Abweichungen der gefundenen Werte von p von den nach dieser Gleichung berechneten als eine Funktion der Temperatur auf, so erhält man eine Kurve, die aus zwei nahezu geraden Linien besteht, welche sich bei 39° schneiden. 39° ist der Übergangspunkt vom Heptahydrat zum Hexahydrat. Die Löslichkeit des Heptahydrats nimmt für jeden Grad um 0,33% zu, die des Hexahydrats um 0,22%. Daraus ergiebt sich, dafs die Löslichkeit mit der Temperatur beständig steigt, aber oberhalb des Umwandlungspunktes langsamer als unterhalb. Die Löslichkeiten sind:

Temperatur	0	10	20	30	40	50° C.
Prozente $ZnSO_4$	29,50	32,24	35,13	38,22	41,33	43,45
$ZnSO_4$ in 100 W.	41,85	47,58	54,16	61,86	70,44	76,84

Nahezu derselbe Übergangspunkt, 38,8°, ergab sich aus den elektromotorischen Kräften der Elemente zwischen 30 u. 50°, wenn man die Differenzen der beobachteten elektromotorischen Kräfte von den nach der linearen Gleichung:

$$E_t = E_{15} - 0{,}001\,200\,(t - 15)$$

berechneten als Funktion der Temperatur aufträgt. Die Differenzen fallen bis 38,8° u. steigen dann. Überhitzt man das Heptahydrat, so kann man seine Kurve auch jenseits des Umwandlungspunktes fortsetzen. Die Crystal-Cells der Vff. haben seit

2 Jahren ihre elektromotorische Kraft unverändert behalten. Elemente desselben Typus, die von verschiedenen Studenten zur Übung hergestellt waren, zeigten nur geringe Abweichungen in der elektromotorischen Kraft und in deren Temperaturkoeffizienten. (Proc. Roy. Soc. London **62**. 117—52; 29/10. Mac Gill-Univ. Montreal.)
BODLÄNDER.

Richard Abegg, *Über die Depolarisationsgeschwindigkeit von Elektroden und über Dielektrizitätskonstanten bei tiefen Temperaturen.* Die Methode, nach welcher DEWAR und FLEMING (Proc. Roy. Soc. London **61**. 368—80; C. **97**. II. 564. 565) die Dielektrizitätskonstante gefrorener Elektrolyte bei sehr tiefen Temperaturen bestimmt haben, läſst es nicht ausgeschlossen erscheinen, daſs sie in Wirklichkeit nicht eine dielektrische, sondern eine Polarisationskapazität gemessen haben. Sobald die Ladungspannung tiefer liegt, als die Zersetzungsspannung des Elektrolyts, sammeln sich die Zersetzungsprodd. an den Elektroden an. Ein Reststrom (vergl. SALOMON, Z. physik. Chem. **24**. 55; C. **97**. II. 826), der die Konzentration der Prodd. an den Elektroden vermindern u. den Entladungsstrom verkleinern würde, erfolgt nur durch Diffusion. Ist diese, was bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich ist, sehr gering, so wird der Entladungsstrom vom Ladungstrom wenig verschieden sein. — Es wird also die von DEWAR und FLEMING gestellte Bedingung der Gleichheit beider nahezu erfüllt sein. Versuche des Vfs. mit alkoh. Salzs., die bei —80°, der Versuchstemperatur, nicht erstarrte, ergaben, daſs bei dieser Temperatur sich thatsächlich die Polarisation sehr lange nahezu konstant erhält. Zugleich zeigt sich, daſs die Polarisationskapazität bei tiefen Temperaturen sehr klein ist. Die Werte von DEWAR und FLEMING sind als Polarisationskapazitäten nicht zu klein, wären aber als Dielektrizitätskonstanten enorm hoch. (WIEDEMANN's Ann. **62**. 249—58. Göttingen. Institut f. physikal. Chem.)
BODLÄNDER.

Wl. Kistjakowski, *Zur Frage der Gasosmose.* Vf. unterscheidet zwischen den Erscheinungen der einfachen Diffusion von Gasen durch poröse Scheidewände, die durch das ungleich geschwinde Passieren verschiedener Gase durch feine Öffnungen bedingt werden, u. denen der typischen Osmose, bei der die halbdurchlässige Membran, flüssig oder fest, sich den sie passierenden Körpern gegenüber als Lösungsmittel verhält; es wird ein Vers. angeführt, in dem Ätherdämpfe eine dünne Kautschukmembran einige Tausendmale schneller passieren, als N oder Luft. (Letzteres erinnert an das bekannte Experiment GRAHAM's, das die bedeutend gröſsere Diffusionsgeschwindigkeit durch Kautschukmembran von CO_2 gegenüber H, N, O u. a. beweist. D. Ref.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 19—21. Sitzungsbericht. **2**. 2/10.* Petersburg.)
PINKUS.

Organische Chemie.

N. A. Menschutkin, *Die Regelmäſsigkeiten in den Siedepunkten isomerer Verbindungen der Fettreihe in Abhängigkeit von der Struktur ihrer Kohlenstoffgerüste.* Dieselben scheinen den vom Vf. gefundenen Gesetzmäſsigkeiten in den Änderungen der Konstanten für Reaktionsgeschwindigkeiten der bezüglichen Verb. zu entsprechen. Sie ändern sich in Abhängigkeit von folgenden Faktoren: 1. Der Länge der Hauptkette; 2. der Anzahl der Seitenketten, und im Falle derer mehrere, von deren Verknüpfung mit einem oder mehreren C-Atomen; 3. dem Abstande der Seitenketten von dem Radikal X, Y etc. — Die Gesetzmäſsigkeit scheint sich auch auf Verbb. des Typus $X_2{=}CH \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot CH_2{\cdot}Y$ u. a. auszudehnen, obgleich es nur für Verbb. $X{-}CH_2 \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot CH_2X$ etc. strikte nachgewiesen ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. Sitzungsbericht. 2/10. Petersburg.)
PINKUS.

G. Carrara u. **U. Rossi**, *Katalyse des Methylacetats mit Hilfe der Salze einiger Basen von gemischter Funktion.* In Fortführung der früheren Unters. über die Hydrolyse der Salze von Basen gemischter Funktion wurde deren katalyt. Wirkung auf Methylacetat bestimmt. Für jedes Salz ergab sich eine Affinitätskonstante K_t nach der Gleichung für monomolekulare Rkk. Es wurde gleichzeitig die Affinitätskonstante K_a der in dem Salz enthaltenen S., Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, bestimmt. Aus beiden Daten ergab sich nach der von WALKER (Z. physik. Ch. **4**. 319; C. **89**. II. 865) angegebenen Formel:

$$\frac{K_a - K_t}{K_t^2} = k$$

die Affinitätskonstante der Base. Die Bestimmungen wurden bei 25—26° ausgeführt. Sie ergaben folgende Werte für K_t und k:

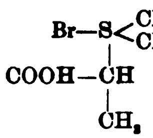
	K_t	k
Dimethyltetin	0,000154	0,00547
Betaïn	0,000102	0,01765
Dimethyl-α-propionyltetin	0,000150	0,00604
Dimethyl-β-propionyltetin	0,000027	0,355.

Aus den eigenen Beobachtungen und denen von WALKER ergeben sich folgende Affinitätskonstanten der Basen mit gemischter Funktion:

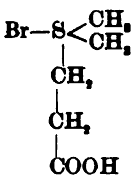
Thioharnstoff	0,00030	Asparaginsäure	0,23000
Propionitril	0,00047	Thiohydantoïn	0,24800
Acetamid	0,00079	Dimethyl-β-propionyltetin .	0,35500
Harnstoff	0,00400	Asparagin	0,40000
Dimethyltetin	0,00547	Glykokoll	0,74000
Dimethyl-α-propionyltetin .	0,00604	Thiazol	0,86000
Betaïn	0,01765	Dimethyltetinäthylester. . .	—
Acetoxim	0,16100		

Die geringe und vielleicht auf Verunreinigungen zurückzuführende Leitfähigkeit der freien Basen in wss. Lsg. macht es wahrscheinlich, daſs in wss. Lsg. nicht die Basen als solche existieren, sondern ihre Anhydride, die unter Abspaltung der Hydroxylgruppe und des Wasserstoffs der Carboxylgruppe entstanden sind. Die Vff. glauben, daſs die Verschiedenheit in der Hydrolyse des Bromhydrats von Dimethyl-α-propionyltetin, Formel I., und von Dimethyl-β-propionyltetin, Formel II., nur dadurch zu erklären ist, daſs die gröſsere Nähe der Ionen H u. Br in ersterem Salze die Hydrolyse unter Abspaltung beider Ionen begünstigt, während sie sich den Unterschied nicht dadurch deuten können, daſs an Stelle des Broms eine Hydroxylgruppe, die von der Dissociation des W. herrührt, eintritt. Letzteres müſste bei beiden Salzen mit gleicher Leichtigkeit erfolgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 219—26. [17/10.*].) BODLÄNDER.

I.



II.



N. A. Orloff, *Über den Gehalt an Melezitose in der Manna der Alhagi Camellorum.* Der Zucker, den diese Manna enthält, ist nicht Melezitose, sondern Saccharose. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. Sitzungsbericht. [2/10.] Petersburg.) PINKUS.

H. Rodewald, *Thermodynamik der Quellung mit spezieller Anwendung auf die Stärke und deren Molekulargewichtsbestimmung.* Es wird auf thermodynamischem Wege eine Gleichung entwickelt, die die Quellungswärme eines Körpers als Funktion

der Volumkontraktion beim Quellen und des Ausdehnungskoeffizienten ausdrückt. Die *Quellungswärme* der Stärke wurde in ihrer Funktion vom Wassergehalt direkt bestimmt. 1 g lufttrockene Stärke entwickelte 2,438 cal., während 1 g derselben Stärke, aus der vorher im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure 16,141% W. entwichen waren, beim Quellen 23,57 cal. entwickelte. Unter PAe. quillt die Stärke nicht. Das spezifische Volum der lufttrocknen Stärke unter W. wurde zu 0,67273 bestimmt. Das *spezifische Volum* der Stärke unter PAe. ist abhängig von dem Wassergehalt der Stärke. Es beträgt für lufttrockene Stärke unter W. 0,67273. Waren der lufttrockenen Stärke vor der Einfüllung in das Pyknometer 0,23% ihres Wassergehaltes entzogen worden, so war das unter PAe. bestimmte spezifische Volum 0,68131, während es 0,72585 beträgt, wenn vorher 16,33% des W. der Stärke entfernt waren. Es ergiebt sich daraus, daſs die *Volumkontraktion* für 1 g Stärke beim Zusammenbringen mit W. um so gröſser ist, je mehr W. ihr entzogen worden ist u. daſs sie von 0,00858 bei 0,23% Wasserentziehung auf 0,05312 bei 16,33% Wasserentziehung steigt. Ist r die Quellungswärme der Stärke, $\sigma'-\sigma$ ihre Volumkontraktion, so erhält man:

$$r = 273(\sigma'-\sigma)\,1{,}75-0{,}00507.$$

Es wird tabellarisch die Abhängigkeit der Quellungswärme und der Volumkontraktion vom Wassergehalt der Stärke zwischen 0 u. 31% dargestellt. Erstere sinkt von 28,78 auf 0,088 cal., letztere von 0,06310 auf 0,003081.

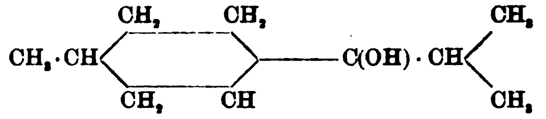
Mit Hilfe einer Formel von Kirchhoff läſst sich die Wasserdampfspannung der Stärke aus der Dampfspannung des reinen W. und der Volumkontraktion berechnen. Für Stärke, die an Schwefelsäure D. 1,8366 keinen Wasserdampf mehr abgab, ergiebt sich aus der Formel die Wasserdampfspannung bei 0° 0,000 000 04486 mm. Dagegen hat Stärke bei 0° mit 31,63% Wasser eine Wasserdampspannung 4,5594 mm. Da reines W. bei 0° die Dampfspannung 4,6 besitzt, ist die Dampfspannungserniedrigung 0,0406. Der Vf. hält sich für berechtigt, aus dieser Zahl das *Molekulargewicht der Stärke* zu berechnen, gleich als wäre diese, wenn sie 31,63% W. enthält, in dem W. gelöst. Es ergiebt sich die Zahl 4370, welche nahe der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{27}$ entspricht.

Als *Ausdehnungskoeffizient* der Stärke ergaben sich aus den pyknometrischen Bestimmungen die Zahlen 0,000 1037, 0,000 1670 und 0,000 2380 bei 0, 10,23 und 19,19% Wassergehalt. Wenn auf 100 Tle. trockene Stärke 41,5 Tle. W. kommen, ist die Dampfspannung gleich der des reinen W. und die Stärke vermag kein W. mehr aufzunehmen. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient der Stärke zwischen 0 und 20°, y_w, beim Wassergehalt w läſst sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$y_w = 0{,}000\,1037 + 0{,}000\,009\,183\,w.$$

Aus den gefundenen Daten läſst sich auch der mittlere Druck bestimmen, unter dem das W. in der vollkommen gequollenen Stärke steht; er beträgt —561 kg für jeden Quadratzentimeter. In der trockenen Stärke steht das W. unter dem Druck —2073 kg für jeden Quadratzentimeter, d. h. mit diesem Druck wird das W. angezogen. (Z. physik. Chem. **24**. 193—218. 29/10.) Bodländer.

N. M. Kižner, *Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Links-Brommenthylamin in Gegenwart von Alkali.* Diese ergiebt nach Ansäuern u. Dest. des Reaktionsprod. mit Wasserdampf im Rückstande *Menthylhydrazon* das vom Vf. früher durch Einw. von Ag_2O auf das Brommenthylamin erhalten worden war. Das Dest. enthält: 1. Menthen, 2. ein Prod., das nach Acetylieren einen *Ester* ergiebt, Kp. 215—227°; $D^{20}{}_0$. 0,8999; $[\alpha]_D$ = —50,26°; verseift man lezteren, so erhält man nach Vorbehandeln mit met. Na + Menthen, Kp. 165—172°, u. als Hauptprod. eine *Substanz*, Kp. 200 bis 210°; $D^{20}{}_0$. 0,8597; $[\alpha]_D$ = —27,56°, der Vf. nachstehende Formel zuschreibt:



Daneben entsteht *Menthol.* — Es scheinen demnach in dieser Rk. dieselben Verbb. zu entstehen, wie beim Behandeln von Menthylamin mit HNO_2. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 24—25. Sitzungsber. **2**. 24. [2/10.*] Petersburg.) PINKUS.

A. M. Kellas, *Über die Esterifizierungsgeschwindigkeit der monosubstituierten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester.* Zur Prüfung der von VICTOR MEYER ausgesprochenen Vermutung, daſs die o-monosubstituierten Benzoëss. mit geringerer Geschwindigkeit durch alkoh. Salzs. in Ester übergeführt werden als die m- und p-substituierten SS. wurden die Mengen der unter gleichen Bedingungen aus verschiedenen monosubstituierten Benzoëss. durch die Einw. von methylalkoholischer Salzs. dargestellten Ester bestimmt. Die zur Verwendung gelangten sorgfältig gereinigten SS. hatten folgende F.

Säure	F. Grade	Säure	F. Grade
Benzoësäure	123,5	Jodbenzoësäure . .	o—162
Toluylsäure	o—103,5—104	„	m—185—186
„	m—108—109	„	p—265—266
„	p—178—178,5	Nitrobenzoësäure . .	o—144
Chlorbenzoësäure . . .	o—139,5—140	„	m—140—141
„	m—154—155	„	p—237,5
„	p—236—237	Oxybenzoësäure . .	o—155—156
Brombenzoësäure , . .	o—148	„	m—188
„	m—155	„	p—210—211
„	p—251		

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde der Einfluſs der Temperatur auf die Esterbildung quantitativ bestimmt. Schlüsse allgemeinerer Natur aus den gewonnenen und durch Kurven erläuterten Zahlen werden nicht gezogen. Über den Einfluſs des Molekulargewichts der SS. und der Stellung der Substituenten auf die Menge des unter sonst gleichen Bedingungen, namentlich unter Anwendung äquimolekularer Mengen der SS. entstandenen Esters geben die folgenden Tabellen Aufschluſs, die aus der gröſseren Anzahl der vom Vf. mitgeteilten Tabellen ausgewählt sind. Nur die Resultate jeder Tabelle sind unter sich direkt vergleichbar, nicht die Zahlen verschiedener Tabellen.

m-Säuren	Prozente Ester	o-Säuren mit m- und p-Toluylsäure	
		o-Säure	Proz. Ester
Benzoësäure	46,72	Benzoësäure	61,44
m-Toluylsäure	45,21	o-Toluylsäure	29,12
m-Chlorbenzoësäure . .	42,31	m-Toluylsäure	61,73
m-Nitrobenzoësäure . .	29,84	p-Toluylsäure	56,97
m-Brombenzoësäure . .	38,95	o-Chlorbenzoësäure . . .	29,87
m-Jodbenzoësäure . . .	36,07	o-Nitrobenzoësäure . . .	2,72
		o-Brombenzoësäure . . .	21,17
		o-Jodbenzoësäure	18,40

m-Säuren mit o-Toluyls. u. Salicyls.		m- und p-Säuren	
Säuren	Proz. Ester	Säuren	Proz. Ester
Benzoësäure	52,74	Benzoësäure	65,88
o-Toluylsäure	20,26	p-Toluylsäure	60,03
m-Toluylsäure	52,13	m-Chlorbenzoësäure . . .	51,25
Salicylsäure a	4,48	p-Chlorbenzoësäure . . .	49,17
,, b	2,24	p-Nitrobenzoësäure . . .	40,85
m-Chlorbenzoësäure . .	39,37	m-Brombenzoësäure . . .	50,44
m-Nitrobenzoësäure . .	29,53	p-Brombenzoësäure . . .	47,25
m-Brombenzoësäure . .	35,50	m-Jodbenzoësäure	47,25
m-Jodbenzoësäure . . .	26,14	p-Jodbenzoësäure	46,45
		p-Oxybenzoësäure	15,51

o-Säuren		Oxybenzoësäuren	
Säuren	Proz. Ester	Säuren	Proz. Ester
Benzoësäure	23,74	o-Oxybenzoësäure . . .	15,27
o-Toluylsäure	8,87	m-Oxybenzoësäure . . .	55,97
o-Chlorbenzoësäure . . .	11,75	p-Oxybenzoësäure . . .	51,33
o-Nitrobenzoësäure . . .	1,99		
m-Nitrobenzoësäure . .	12,15		
o-Brombenzoësäure . .	8,23		
o-Jodbenzoësäure . . .	4,16		
Salicylsäure	5,03		
m-Oxybenzoësäure . . .	14,95		

Über das allgemeine Ergebnis dieser Unterss. hat VICTOR MEYER berichtet. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der untersuchten SS. durch methylalkoh. Kali wurde bestimmt, um das Verhältnis der Esterbildung zur Verseifung der Ester aufzuklären. Für isomere o- und m-SS. ergab sich in Bestätigung früherer Resultate von V. MEYER, daſs die Ester, welche schneller entstehen, auch schneller verseift werden. Dieser Satz läſst sich aber nicht auf nicht isomere SS. allgemein ausdehnen. Für die vorliegende Unters. wurden folgende Ester neu dargestellt:

Ester	Formel	F. Grade	Kp. Grade	Kp. mm
o-Nitrobenzoësäuremethylester	$C_6H_4(NO_2)CO_2CH_3$	—	169	19
o-Chlorbenzoësäuremethylester	$C_6H_4ClCO_2CH_3$	—	229—230	—
m-Chlorbenzoësäuremethylester	$C_6H_4ClCO_2CH_3$	21	114	18
m-Jodbenzoësäuremethylester	$C_6H_4JCO_2CH_3$	54—55	149—150	18
o-Toluylsäuremethylester	$C_6H_4(CH_3)CO_2CH_3$	—	207—208	—
m-Toluylsäuremethylester	$C_6H_4(CH_3)CO_2CH_3$	—	214—215	—

Für die folgenden, schon früher dargestellten Ester ergaben sich die folgenden F. u. Kp., die zum Teil von den früher angegebenen abweichen (s. folg. Tabelle).

Die Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester stehen in keinem einfachen Verhältnis zu ihrer Bildungsgeschwindigkeit. Nur darin zeigt sich eine Regelmäſsigkeit, daſs die Ester der o-SS. langsamer verseift werden, als die der m- und p-SS., und daſs die Verseifungsgeschwindigkeit der Bromverbb. gröſser ist als die der entsprechenden Jodverbb. und kleiner als die der Chlorverbb. Auch bei diesen Verss. wurde

Ester	F. Grade	Kp. Grade	Kp. mm
p-Toluylsäuremethylester	34—35	—	—
p-Chlorbenzoësäuremethylester . . .	43—43,5	—	—
m-Nitrobenzoësäuremethylester . . .	78—79	—	—
p- „ „ . . .	96	—	—
o-Brombenzoësäuremethylester . . .	—	243—244	760
o- „ „ . . .	—	122	17
m- „ „ . . .	31,5—32	122,5	15
p- „ „ . . .	79,5—80	—	—
o-Jodbenzoësäuremethylester	—	145—146	16
p- „ „	114	—	—

keine Konstante der Rk. festgestellt, sondern es wurden nur mehrere Ester unter gleichen Bedingungen verseift u. die Menge der Prodd. bestimmt. Von den Tabellen seien die folgenden mitgeteilt:

Ester der Säuren	Prozente Ester verseift	Ester der Säuren	Prozente Ester verseift	Ester der Säuren	Prozente Ester verseift
Benzoësäure . .	22,35	Benzoës. . , .	11,47	Benzoës. . . .	13,72
o-Toluylsäure .	1,98	o-Toluyls. . .	2,44	m-Chlorbenzoës.	24,57
o-Nitrobenzoës.	44,43	o-Chlorbenzoës.	13,69	m-Brombenzoës.	22,34
m-Nitrobenzoës.	85,17	o-Nitrobenzoës.	29,90	o-Jodbenzoës. .	7,02
p-Nitrobenzoës.	90,97	o-Brombenzoës.	10,58	m-Jodbenzoës. .	20,42
p-Toluyls. . .	8,28	o-Jodbenzoës. .	7,23	p-Brombenzoës.	14,42
p-Chlorbenzoës.	25,84				
p-Brombenzoës.	26,14				
p-Jodbenzoës. .	26,37				

(Z. physik. Ch. **24**. 221—52. 29/10. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Victor Meyer, *Über die Esterbildung einfach substituierter Benzoësäuren.* Aus den Unterss., welche KELLAS (vorst. Ref.) auf Anregung des Vfs. unternommen hat, ergiebt sich, daß auch von den monosubstituierten Benzoëss., die o-SS. weit langsamer esterifiziert werden als die m- und p-SS. Letztere werden meist gleich schnell esterifiziert. Von den halogensubstituierten Benzoëss. werden die chlorhaltigen am schnellsten, die jodhaltigen am langsamsten esterifiziert. (Z. physik. Chem. **24**. 219 bis 220. 29/10.].) BODLÄNDER.

Francis R. Japp und **Alexander Findlay**, *Phenanthron.* Bei der Reduktion von Phenanthrachinon mit Jodwasserstoff erhielten JAPP u. KLINGEMANN (J. Chem. Soc. London **63**. 770; C. **93**. II. 275) Phenanthron, $\begin{matrix}C_6H_4\cdot CH_2\\ C_6H_4\cdot CO\end{matrix}$, welches sie für ein Phenol ansahen, so daß ihm die Formel $\begin{matrix}C_6H_4\cdot CH\\ C_6H_4\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ zukommen müßte. Die Vff. fanden, daß bei der Reduktion des Phenanthrachinons mit Jodwasserstoff neben Phenanthron β-Phenanthryloxyd, Formel I., u. Tetraphenylenfurfuran, Formel II., entstehen.

I.

$$\begin{matrix}C_6H_4\cdot CH & HC\cdot C_6H_4\\ | \quad \| & \| \quad | \\ C_6H_4\cdot C-O-C\cdot C_6H_4\end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix}C_6H_4\cdot C-\!\!-C\cdot C_6H_4\\ | \quad \| \quad \| \quad | \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\end{matrix}$$

Phenanthren bildet mit Pikrins. die Verb. $C_{14}H_{10}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. β-Phenanthryloxyd addiert 2 Mol. Pikrins. An der Luft wird Phenanthron leicht durch Oxydation in die Verb. $C_{28}H_{18}O_3$ übergeführt. Diese wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrachinon und Phenanthron gespalten. Letzteres giebt mit Essigsäureanhydrid β-Phenanthrylacetat, $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C_2H_3O \end{array}$. Löst man Phenanthrachinon und Phenanthron in Bzl., so tritt Aldolkonzentration ein, u. es entsteht dieselbe Verb. $C_{28}H_{18}O_3$, wie bei der Oxydation des Phenanthrons an der Luft:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CO \\ | \qquad\; | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_4 \\ | \qquad\; | \\ CO \cdot C_6H_4 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH \cdot C_6H_4 \\ | \qquad\; | \qquad\qquad | \quad\; | \\ C_6H_4 \cdot CO \qquad\; CO \cdot C_6H_4 \end{array}$$

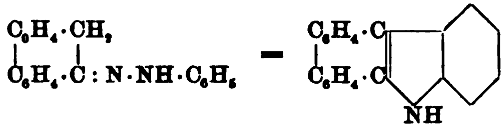
Durch Jodwasserstoff wird die Verb. zu Tetraphenylenfurfuran, Formel III., reduziert; hieraus erklärt sich das Auftreten dieser Verb. bei der Einw. von Jodwasserstoff auf Phenanthrachinon. Erhitzt man Phenanthron mit Methylalkohol u. H_2SO_4, so entsteht der Methyläther des β-Phenanthryloxyds. Beim Erhitzen von Phenanthron mit Ammoniak entsteht ein Gemisch von β-Phenanthrylamin, Formel IV., mit β-Di-

$$\text{III.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C \text{——} C \cdot C_6H_4 \\ | \qquad\; \| \qquad \| \quad | \\ C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \end{array} \qquad\qquad \text{IV.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH \\ | \qquad\; \| \\ C_6H_4 \cdot C \cdot NH_2 \end{array}$$

phenylanthrylamin, Formel V. Durch Kochen mit Salzs. wird β-Phenanthrylamin zu Phenanthron hydrolysiert, welches Verhalten für den Körper die Struktur eines Imids, Formel VI., wahrscheinlich macht. Ob ein Carbamin aus der Verb. entsteht,

$$\text{V.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH \qquad\qquad HC \cdot C_6H_4 \\ | \qquad\; \| \qquad\qquad\qquad \| \quad | \\ C_6H_4 \cdot CH \text{—} NH \text{—} C \cdot C_6H_4 \end{array} \qquad\qquad \text{VI.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH_2 \\ | \qquad\; | \\ C_6H_4 \cdot C : NH \end{array}$$

konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Da ein sekundäres Amin neben der Verb. entsteht, ist es nicht wahrscheinlich, daſs sie selbst ein Imid ist. Mit Phenylhydrazin reagiert Phenanthron erst bei 200°, wobei eine Verb. der Formel $C_{20}H_{13}N$ entsteht, die wahrscheinlich ein 2′ : 3′-Diphenylindol ist, das aus einem vielleicht primär entstandenen Phenylhydrazon hervorgegangen sein kann:



Beim Erwärmen einer Lsg. von Phenanthron in Ätzkali mit Chlf. entsteht eine Blaufärbung, die von einer in dunkelblauen Nadeln krystallisierenden Verb. herrührt, welche nicht isoliert werden konnte.

Die Auffassung des Phenanthrons als eines Phenols wird durch seine Löslichkeit in Alkalien, die B. eines Acetylderivates und eines Methylesters, den Übergang in Phenanthryloxyd beim Erhitzen mit Zinkchlorid, die B. der Pikrinsäureverb. und die Blaufärbung mit Chlf. gestützt. Andererseits spricht für die Ketonformel das Verhalten gegen Ammoniak und gegen Phenylhydrazin, wiewohl die intermediäre B. eines Hydrazons hypothetisch ist. Eine sichere Entscheidung zwischen Ketonformel und Phenolformel läſst sich nur auf physikalisch-chemischem Wege geben.

Phenanthron, $C_{14}H_{10}O$, wird am besten durch mehrstündiges Kochen von Phenanthrachinon mit Jodwasserstoff, D. 1,75, u. amorphem Phosphor dargestellt. Es ist an der Luft ziemlich beständig, oxydiert sich aber im geschm. oder gel. Zustande sehr leicht. Aus h. Bzl. schnell krystallisiert, bildet es hellbraune Nadeln, F. 152—153°. Die *Verbindung mit Pikrinsäure*, $C_{14}H_{10}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet rote Nadeln, F. 185°, die sich aus A. ohne Zers. umkrystallisieren lassen. Das *β-Phenanthryloxyd*, $(C_{14}H_9)_2O$, welches auch aus 2 Mol. Phenanthron beim Erhitzen mit Zinkchlorid unter Abspaltung von einem Mol. W. entsteht, bildet farblose Tafeln, F. 210°. Die *Pikrinsäureverbindung des β-Phenanthryloxyds*, $(C_{14}H_9)_2O \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, bildet scharlachrote, rechteckige Tafeln, F. 148°, und ist in Lsgg. nur in Ggw. eines Überschusses von Pikrins. beständig. Das dritte Prod. der Einw. von Jodwasserstoff auf Phenanthrachinon, das *Tetraphenylenfurfuran*, $C_{28}H_{16}O$, bildet, mehrfach aus sd. Kohlenöl umkrystallisiert, farblose, seidenartige Nadeln, F. 306°. Die Lösung von Phenanthron in Bzl. wird an der Luft dunkelrot und scheidet dunkelrote Blättchen des *Oxydationsproduktes* $C_{28}H_{18}O_3$, F. 155°, aus. Dieselbe Verb. wurde auch aus einer Mischung der Lsgg. von Phenanthron und Phenanthrachinon in Bzl. erhalten. Sie wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrachinon u. die Acetylverb. des Phenanthrons, das *β-Phenanthrylacetat*, $C_{14}H_9O \cdot C_2H_3O$, gespalten. Letztere Verb. entsteht auch direkt beim Kochen von Phenanthron mit Essigsäureanhydrid. Sie ist in PAe. l. und kann dadurch vom Phenanthrachinon getrennt werden; sie bildet nach wiederholter Umkrystallisierung rein weiße Nadeln, F. 77—78°. Bei der Reduktion des Oxydationsprod. $C_{28}H_{18}O_3$ entsteht Tetraphenylenfurfuran. Beim Erhitzen von Phenanthron mit konz. Schwefels. und Methylalkohol auf 120—130° entsteht der *β-Phenanthryloxydmethylester*, $C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_3$, weiße Nadeln, F. 96—97°. Erhitzt man Phenanthron in einem Strome von Ammoniakgas eine Stunde auf 200—210°, so entstehen *β-Phenanthrylamin* und *β-Diphenanthrylamin*. Die erstere Verb. $C_{14}H_9 \cdot NH_2$ kann dadurch, daß sie in Ä. l. ist, von der zweiten in Ä. unl. Verb. getrennt werden. Sie bildet weiße Nadeln, F. 139°, und giebt ein in W. wl., salzsaures Salz, $C_{14}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$, welches durch Kochen mit verd. HCl hydrolysiert wird. Das in Ä. unl. β-Diphenanthrylamin, $(C_{14}H_9)_2NH$, giebt, aus Bzl. umkrystallisiert, hellgelbe, kleine, flache Prismen, F. 237°. Während Phenanthron mit Phenylhydrazin bei 100° nicht reagiert, giebt es bei 200° *2' : 3'-Diphenylenindol*, $C_{19}H_{13}N$, unter Abspaltung von Ammoniak. Hellbraune Nadeln, F. 188—189°, unl. in Salzs., l. in in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die beim Stehen in Grün übergeht. (J. Chem. Soc. London **71**. 1115—24. Oktober. Univ. of Aberdeen.) BODLÄNDER.

E. Winterstein, *Über einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandteil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert.* Extrahiert man entfettete, gepulverte Samen von Sinapis nigra mit Essigs. und versetzt das Extrakt mit NH_3, so fällt eine Substanz, welche sich durch wiederholtes Lösen und Ausfällen reinigen läßt. Dieselbe stellt wahrscheinlich ein Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphors. dar u. giebt bei der Spaltung mit rauchender Salzs. *Inosit*. Weitere Unterss. über die Ausgangssubstanz sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2299—2302. 25/10. [8/10.] Zürich. Lab. von Prof. E. SCHULZE.) POSNER.

J. Gadamer, *Über das Sinigrin.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2322—27. — C. **97**. I. 501.) V. SODEN.

J. Gadamer, *Über das Sinalbin.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2327—28. — C. **97**. I. 820.) V. SODEN.

J. Gadamer, *Über das Sinapin.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2328—30. — C. **97**. I. 820.) V. SODEN.

J. Gadamer, *Über Sinapinsäure* (vgl. Arch. der Pharm. **235**. 81; C. **97**. I. 820). Zur Aufklärung der Konstitution wurde die durch Acetylierung gewonnene *Acetylsinapinsäure* mit Permanganat oxydiert und hierbei Dimethylgalluss. vom F. 202° (Syringas.) erhalten. Demnach kommt der Sinapins. Formel II. im Referat C. **97**. I. 820 zu. Bei Einw. von konz. HNO_3 entstand aus Sinapins. eine Nitroverb. vom F. 132—133°; $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oder Essigs. bewirkten dagegen Oxydation zu Dioxychinondimethyläther. Der korrespondierende A. der Sinapins. ist das *Syringinin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2330—34. 25/10. [12/10.] Marburg. Pharm.-chem. Inst.)
v. Soden.

Ernst Schmidt, *Über das Salicin u. seine Derivate*. Die Halogensubstitutionsprodd. des Salicins und seiner Derivate sind bis jetzt nur mangelhaft untersucht worden. Vf. hat daher dieses Gebiet gemeinschaftlich mit **H. L. Visser** (vgl. nachst. Ref.) und **Th. van Waweren** bearbeitet. Die Konstitution der erhaltenen Verbb. liefs sich ohne Schwierigkeit durch Überführung derselben in die entsprechenden bekannten halogensubstituierten Salicylss. ermitteln. In sämtlichen Halogenderivaten steht das Halogen in Metastellung zur —CH_2OH-, bezw. —CHO-, bezw. —COOH-Gruppe. Die substituierten Salicine werden durch Emulsin bei 35—40° in Glykose und das entsprechende Saligenin gespalten. Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 geben sie substituierte Salicylaldehyde und Salicylss. (Ausbeuten mittelmäfsig), welche durch Wasserdampfdestillation leicht getrennt werden können. Diese Salicylaldehyde bilden glatt Aldoxime, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in acetylierte Nitrile übergehen. Aus letzteren entstehen durch Verseifung die entsprechenden Salicylss. — Die halogensubstituierten Salicine werden durch HNO_3 im wesentlichen zu substituierten Helicoidinen oxydiert, welche bei der hydrolytischen Spaltung auch substituierte Salicylaldehyde (schlechte Ausbeute) liefern. Hierbei werden gleichzeitig harzartige Saliretine gebildet. — Helicin liefs sich direkt nur chlorieren, fafsbare Brom- oder Jodderivate konnten nicht erhalten werden. Bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat geben die halogensubstituierten Salicine Halogenzuckersalicylss., welche durch HCl glatt in Traubenzucker und die betreffenden m-Halogensalicylss. gespalten werden.

Das von Stenhouse (Liebig's Ann. **134**. 217) erhaltene jodhaltige Salicin ist *m-Jodsalicin*. Der von Piria, Löwig, Schiff, Bradley dargestellte *Chlorsalicylaldehyd* ist ebenfalls die Metaverb., F. 99°. Dasselbe gilt von dem früher dargestellten *Monobromsalicylaldehyd* von Bradley, Piria, Henry. (Arch. der Pharm. **235**. 536—44. 15/10. [Aug.] Marburg. Pharm.-chem. Inst.) v. Soden.

H. L. Visser, *Über Halogensubstitutionsprodukte des Salicins u. seiner Derivate* (vgl. vorst. Ref. u. kurzes Ref. nach Nederl. Tijdschr. Pharm. s. C. **96**. II. 738 u. 921). *m-Chlorsalicin* schm. wasserfrei bei 154°. — *Tetraacetyl-m-chlorsalicin*, $C_{13}H_{13}(C_2H_3O)_4ClO_7$, F. 142°. — *Tetraacetylsalicin*, F. 130°. — *m-Chlorsalicylaldoxim*, weifse Nadeln, F. 122°. Dessen *acetyliertes Nitril* bildet wasserhelle Tafeln, F. 79°, und giebt bei der Verseifung mit Kalilauge m-Chlorsalicyls. vom F. 167—168°. — *m-Bromsalicin* schm. wasserfrei bei 170° (O. Schmidt 160°). — *Tetraacetyl-m-bromsalicin*, F. 148°. — *Acetyldibromsaliretin*, $C_{14}H_{11}Br_2(C_2H_3O)O_3$, entsteht aus Acetylchlorid und Bromsaligenin, F. 95°. — *m-Bromsalicylaldoxim*, farblose Nadeln, F. 129°; giebt mit Essigsäureanhydrid ein *acetyliertes Nitril*, $C_6H_3Br(CN)(O\cdot C_2H_3O)$, F. 60°, welches, verseift, m-Bromsalicyls. vom F. 164° liefert. — *m-Jodsalicin* schmilzt wasserfrei bei 192°. — *Tetraacetyl-m-jodsalicin*, F. 119°. — *m-Jodsaligenin*, F. 138° (nicht 128°, wie C. **96**. II. 738 angegeben). — *m-Jodsalicylaldoxim*, F. 135°; dessen *acetyliertes Nitril* hat F. 79° und giebt, verseift, *m-Jodsalicylsäure* vom F. 196°. (Arch. der Pharm. **235**. 544 bis 560. 15/10.) v. Soden.

R. H. Chittenden, *Zur Klassifikation der Proteïnstoffe*. Vf. teilt in Bezug auf

die unter gleichem Titel veröffentlichte Arbeit von Wróblewski (S. 525) mit, dafs er bereits im Jahre 1894 (Medical Record, New-York) eine Klassifikation vorgeschlagen habe, die derjenigen Wróblewski's „im allgemeinen ziemlich genau entspricht", und die er in seinem Buche „On Digestive Proteolysis" ausführlich besprochen hat. (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 497. 30/10. [29/9.] New-Haven, Yale University.) Arendt.

Schimmel & Co., *Bericht über ätherische Öle. Bergamottöl.* Da die italienische Regierung strenge Verordnungen über den Verkauf gefälschter Essenzen von Agrumen (womit in Italien allgemein sauer schmeckende Früchte bezeichnet werden) erlassen hat, so stellt die Firma in ihrem neuesten Bericht die diesbezüglichen Unterss. zusammen (vgl. Pharm. Ztg. **41**. 697; C. **96**. II. 977). — *Citronenöl:* D^{15}. 0,857—0,862, $[\alpha]_D$ +57 bis +67° bei 20°. Werden aus einem Ladenburg'schen Fraktionskolben von 50 ccm Öl langsam 5 ccm abdestilliert, so soll deren Drehungsvermögen höchstens 5° niedriger sein, wie das des ursprünglichen Öles. Oder die optische Drehung der abdestillierten Hälfte von 25 ccm Öl soll höher als die des Rückstandes sein (vergl. Soldaini u. Berte, Bull. Chim. Farm. **36**. 161; C. **97**. I. 772). — *Pommeranzenöl,* D^{15}. 0,847—0,853, $[\alpha]_D$ = +96—98° bei 20°. — *Myristinsäure,* Kp_{15}. 196—197°. (Forts. folgt.) (Oktoberbericht **1897**; Pharm. Centr.-H. **38**. 700—1. 21/10. Leipzig.) v. Soden.

H. Beckurts u. **J. Tröger**, *Über das ätherische Öl der Angosturarinde.* (Arch. der Pharm. **235**. 518—35. — C. **97**. II. 951.) v. Soden.

Pharmazeutische Chemie.

Helmers, *Über Ichthyol.* Aus Unterss. des Vf's., die seit 1890 ausgeführt wurden, geht hervor, dafs den Hauptbestandteil des Ichthyols die *Ichthyolsulfonsäure* ausmacht, welche die besondere Eigenschaft besitzt, den zweiten, aromatisch riechenden, sulfonartigen Bestandteil u. mittels dieses wieder einen dritten, swl., wasserl. zu machen. Diese Eigenschaft erstreckt sich auch auf viele äth. Öle, Campher, Phenole u. andere Körper, die durch die Ichthyolsulfons. wasserl. zu machen sind. Eine 33%ige wss. Lsg. der letzteren wird zu diesem Zweck als „*Amytin*" und die betreffenden Lsgg. als „*Amytole*" in den Handel gebracht. Die medizinische Wirksamkeit der beiden Hauptbestandteile, der Sulfons. und des Sulfons wurden zuerst 1891 und dann in einer neuen Versuchsreihe 1897 von Unna an Hautaffektionen geprüft. Es stellte sich heraus, dafs nur die Ichthyolsulfons. die Oberhaut gerbt, bräunt und häutchenbildend wirkt, was auf ihre Verwandtschaft zum Eiweifs zurückgeführt wird. (Pharm. Centr.-H. **38**. 716. 28/10.) Arendt.

G. Daccomo u. **G. Malagnini**, *Einige Notizen über Kosin.* Das *Kosin*, schon von früheren Autoren aus den Koussoblumen bereitet, wird neuerdings von der Firma E. Merck in Darmstadt in Form einer gut kryst. Substanz in den Handel gebracht. Flückiger u. Buri bestimmten den F. des Kosins zu 142° u. dessen Formel nach ihren Analysen zu $C_{31}H_{38}O_{10}$. Vff. experimentieren mit dem von zwei verschiedenen Firmen bezogenen Handelsprod. und zeigten, dafs dieses keine einheitliche Substanz ist, vielmehr durch Behandlung mit zur Lsg. unzureichenden Mengen A. in eine leichter l. und eine weniger l. Verb. zerlegt werden kann. Die letztere Verb. bildet den Hauptbestandteil und soll daher den Namen Kosin behalten. So gereinigtes *Kosin* schm. bei 161°, bildet schwefelgelbe Nadeln aus A., hat einen bitteren Nachgeschmack, ist unl. in W., ll. in Ä., Eg., Aceton, CS_2 und Phenol, sll. in KOH und kann aus der alkal. Lsg. wieder gefällt werden. Kosin reduziert Fehling'sche Lsg. nicht, wohl aber ammoniakal. Silbernitratlsg. unter Spiegelbildung. Mit Hydroxylamin reagiert Kosin nicht, wohl aber mit Phenylhydrazin. Durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wird die wahre Summenformel des Kosins zu $C_{23}H_{30}O_7$ ermittelt. Das Kosin enthält drei Hydroxylgruppen; denn es liefert sowohl ein *Tri-*

acetylkosin, $C_{22}H_{22}(C_2H_3O)_3O_7$, in weifsen, feinen Nadeln, als auch ein *Tribenzoylkosin*, $C_{22}H_{22}(C_7H_6O)_3O_7$, deren Formeln durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt werden. Bei der Oxydation des Kosins durch Brom oder Jod in alkal. Lsg. erhalten Vff. neben Bromoform, bezw. Jodoform *Isobuttersäure* und harzige Substanzen. Vff. machen auf gewisse Analogien und auf die Verschiedenheiten des Verhaltens des Kosins und der Filixs. aufmerksam. Beide Substanzen werden als Bandwurmmittel verwendet. (Boll. Chim. Farm. **36**. 609—17. 15/10.; Auszug aus einer Mitteilung an die Accad. scienze, lettere ed arti von Modena.) FROMM.

K. Gorter, *Über die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br.* (s. auch S. 429 u. 709). *Über Pseudobaptisin.* Von MERCK wird ein Baptisinpräparat in den Handel gebracht, dessen Bereitung darin besteht, dafs man die Baptisinwurzel mit A. extrahiert, den Extraktrückstand mit W. verd., mit Tannin fällt und den erhaltenen Nd. wieder mit Bleioxyd zerlegt. In diesem Präparat fand Vf. ein von dem früher erhaltenen Baptisin verschiedenes Glucosid, welches er *Pseudobaptisin* nennt. Dasselbe wird aus dem MERCK'schen Präparat durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. A. und h. W. in geschmacklosen, weifsen, zarten Nädelchen, F. 247 bis 248° C., erhalten. Aus verd. A. kryst. es mit $7^1/_2$ oder 4 Mol. Krystallwasser. Über H_2SO_4 getrocknet, hält es noch $1^1/_2$ Mol. H_2O, die erst bei längerem Erhitzen auf 130° entweichen. Das exsikkatortrockene Ps. ist bei gewöhnlicher Temperatur unl. in W., Ä., Aceton, Bzl., Chlf. u. verd. A., ll. dagegen in Methylalkohol. Bei Siedehitze wird es gel. von 50% A., W. u. Aceton. Die Lsg. in Methylalkohol ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -101° 40'$, c = 2, l = 2, t = 21° C. Zus.: $C_{27}H_{30}O_{14} + 7^1/_2 H_2O$. Rkk.: Schwefels. erst gelbbraun, dann orangeroth. ERDMANN's Reagens vorübergehende Grünfärbung, dann rotviolett und rotbraun, bei Verd. mit W. schön grün. Lsg. von wenig Jods. in H_2SO_4 zunächst violett, dann mennigrot-oliv-gelb. MILLON's Reagens beim Kochen eine schwache Rotfärbung. Fe_2Cl_6 in methylalkoh. Lsg. gelbbraun. FEHLING'sche Lsg. wird bei kurzem Kochen nicht reduziert.

Methylalkoholpseudobaptisin, $C_{27}H_{30}O_{14} + 1^1/_2 H_2O + CH_4O$, wird erhalten durch Auflösen von exsikkatortrockenem Ps. in 10 Tln. CH_3OH. Bei 12-stünd. Stehen der Lsg. scheidet es sich als fester Krystallkuchen ab. Merkwürdigerweise verliert es beim Stehen über H_2SO_4 sowohl den Methylalkohol, als das Krystallwasser.

Pseudobaptigenin, $C_{15}H_{10}O_5$, entsteht aus dem Pseudobaptisin durch Kochen mit 16% verd. Schwefels. unter Abspaltung von Glucose und Rhamnose:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6.$$

Es krystallisiert aus Methylalkohol in knäuelförmigen Aggregaten, unl. in W., A. und Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, l. in Natronlauge u. Ammoniak. Eine Methoxylgruppe konnte in dem P. nicht nachgewiesen werden. — *Monoacetylpseudobaptigenin*, $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)$, wird erhalten durch Einw. von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Es krystallisiert aus Aceton in gut entwickelten prismatischen Krystallen des monoklinen Systems, F. 173°.

Bei Einwirkung von Natronlauge von 5% auf Pseudobaptigenin beim Kp. entsteht das früher (l. c.) beschriebene Baptigenetin, F. 147—148°, unter Abspaltung von 2 Mol. Ameisens. (I.). Beim Behandeln des Monoacetylpseudobaptigenins mit NaOH wurde zuweilen auch ein Körper $C_{13}H_{12}O_4$, F. 129—130°, erhalten, der vielleicht als ein Methylbaptigenetin anzusprechen ist (II.).

$$\text{I.}\quad C_{15}H_{10}O_5 + 4H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 + CH_3OH.$$

$$\text{II.}\quad C_{15}H_{10}O_5 + 3H_2O = C_{13}H_{12}O_4 + 2CH_2O_2.$$

(Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**. 295—306; Arch. der Pharm. **235**. 494—503. Oktober.) MUHLERT.

Alfred Gottheimer, *Die Harngifte und die Urämie, mit einem Beitrag zum Milchsäuregehalt des Blutes.* JAKSCH hat bei urämischen Menschen eine Abnahme

der Blutalkaleszenz festgestellt, weshalb Vf. prüfte, ob in diesem Falle (als Versuchstiere wurden Hunde benutzt) etwa die Milchs. im Blute vermehrt sei. Die Bestimmung geschah nach dem von DRECHSEL angegebenen Verf. Vf. fand für das normale Hundeblut einen Milchsäuregehalt von 0,0087 ‰, für das urämische einen solchen von 0,0384 ‰. In einem anderen Falle war die Differenz nur sehr gering. Vf. spricht daher den Satz aus, daſs mit Wahrscheinlichkeit eine geringe Vermehrung der Milchsäure in der Urämie der Hunde statthat, daſs dieselbe aber in Anbetracht der kleinen Werte, um die es sich handelt, erheblichen Einfluſs auf die Rk. des Blutes nicht ausüben kann. (Diss. Berlin **1897**.) PROSKAUER.

O. Loew, *Eine Bemerkung über Protargol.* Vf. bemerkt zu dem Protargol EICHENGRÜN's (S. 973), daſs er solche Körper schon im Jahre 1883 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2707) durch Erwärmen von Eiweiſs mit ammoniakalischer Silberlsg. dargestellt habe. Die mit dem Eiweiſs in lockerer (physikalischer) Verb. befindlichen Mengen Ag variieren je nach der Menge des angewandten $AgNO_3$; Zusatz von KOH bewirkt eine starke Anreicherung von Ag. Es wurden Präparate von 32—82 % Ag erhalten. (Chem.-Ztg. **21**. 876. 20/10.) v. SODEN.

M. Frischmuth, *Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniacum.* (Forts. von S. 979.) Die optische Drehung des Gummis beträgt durchschnittlich —32,825° und bleibt sich in alkal., saurer oder neutraler Lsg. gleich. Das Gummi zeigt die Eigenschaften eines wahren Kohlenhydrates oder enthält wenigstens wahre Kohlenhydratgruppen. Es giebt mit 20 %ig. HCl neben Huminsubstanz *Lävulinsäure;* bei der Oxydation mit HNO_3 (1,15) entstehen 31,3 % Schleims. (entsprechend 41,75 % Galaktose), jedoch keine Zuckers. Mit verd. HCl destilliert, gehen 9,35 % Furfurol (entsprechend 16,67 % Arabinose) über. Beim Kochen des Gummis mit verdünnter ($1^1/_4$ %ig.) H_2SO_4 entstehen Zucker, welche FEHLING'sche Lsg. reduzieren. Hierbei hinterbleiben keine wesentlichen, aus Cellulose bestehenden Rückstände. Der erhaltene Zucker ist in der Hauptsache *Galaktose.* (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Ruſsland **36**. 555—59. 28/9.; 587—90. 5/10.) v. SODEN.

R. Boehm, *Das südamerikanische Pfeilgift Curare in chemischer und pharmakologischer Beziehung. II. Teil (Schluſs)* (vgl. **95**. II. 1084). I. Das Calebassencurare. Während bis vor ungefähr 15 Jahren diese Sorte am meisten nach Europa exportiert wurde, ist sie seit einiger Zeit vollständig vom Markte verschwunden. Es ist hauptsächlich aus Strychnos toxifera Benth. hergestellt. Zur Unters. gelangten 17 Calebassen aus drei Bezugsquellen, die einzeln verarbeitet wurden. Ihr Inhalt erwies sich als ziemlich gleich. Das Bruttogewicht der Calebassen schwankt zwischen 100 und 180 g; 30—45 g davon wiegt die Emballage. Die dunkelbraune M. enthält 5—12 % Feuchtigkeit. Die Löslichkeit in W. war bei den einzelnen Calebassen sehr verschieden, es waren 34—75 % in W. l. Die Wirkungsintensität des Calebassencurare schwankt zwischen 1,5—3,0 mg Dosis letalis pro Kilogramm Körpergewicht des Kaninchens. Der Aschengehalt beträgt nur 6,1 %, also die Hälfte vom Tubocurare. 100 Tle. Asche enthielten:

In W. löslich		In W. unlöslich						
K_2SO_4	NaCl	SO_3	P_2O_5	CaO	MgO	Mn_3O_4	$FePO_4$	Sand u. Kohle
50,826	1,367	1,472	0,620	10,030	18,277	11,295	2,783	3,330

Die wss. Lsg. des Calebassencurare reagiert schwach sauer. Beim Überschichten mit konz. Schwefels. tritt an der Berührungsstelle eine schön purpurrote Färbung auf. Dieselbe Farbe bewirkt konz. Salpeters. Metaphosphors. trübt die Lsg. nur schwach, Ammoniak und Ätzalkali fällen nicht. Jod und Bromkalium, sowie die ge-

bräuchlichen Alkaloidreagenzien fällen voluminöse Ndd. Goldchlorid wird momentan reduziert.

Curarin. Bei der Darst. desselben aus dem Calebassencurare gab die beim Tubocurare mit Vorteil angewendete Fällung durch Sublimat in alkoh. Lsg. sehr schlechte Resultate. Es wurde hier als Platinsalz durch Ausfällen der wss. Lsg. des Curare mit Platinchlorid gewonnen. Das Platinsalz wird in A. suspendiert in der Hitze mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von etwas alkoh. Ammoniak zers. u. die Base aus der alkoh. Lsg. durch das fünffache Volum Ä. gefällt. Zur Reinigung wird es in einem Gemische von 4 Tln. Chlf. und 1 Tl. absol. A. gel.; die filtrierte Lsg. wird an der Luft verdunstet. Der zurückbleibende rote Lack wird in absol. A. gel. u. durch Ä. gefällt. Es wird so lange gereinigt, bis 0,34 mg für 1 kg Kaninchen tödliche Dosis sind. Das so dargestellte Curarin ist ll. in W., A., Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Bzl., Petroläther, Aceton. Es wird niemals krystallinisch erhalten. Es schmeckt intensiv bitter, zers. sich oberhalb 150° und verbreitet dann den Geruch nach Trimethylamin. Es ist nicht die Base selbst, sondern das Chlorid, welches wechselnde Mengen Salzs. sehr fest gebunden enthält. Das Curarinchlorid giebt folgende Rkk.: 1. Konz. Schwefels. erzeugt mit einer kleinen aus A. eingetrockneten Menge eine prachtvoll blauviolette Berührungszone, Vanadinschwefels. eine dunkelveilchenblaue Färbung. 2. Beim Unterschichten der wss. Lsg. mit konz. Schwefels. entsteht eine purpurviolette Berührungszone. 3. Die eingetrocknete Substanz wird durch konz. Salpeters. schön blutrot und dann braunrot gefärbt. Die wss. Lsg. giebt mit viel konz. Salpeters. eine hellrote (wie Brucin) Färbung, beim Erwärmen dunkelpurpurrot. 4. Metaphosphors. erzeugt nur einen schwachen, flockigen Nd. 5. Platinchlorid giebt einen voluminösen Nd., Goldchlorid wird sofort reduziert. 6. Jodwasserstoffs., Jod- und Bromkalium fällen voluminöse, gelbe Ndd. 7. Die wss. Lsg. ist optisch inaktiv. 8. Durch Erhitzen mit W. oder Mineralss. wird das Curarin zers.

Aus dem Curarinplatindoppelsalz ergiebt sich die Formel des Curarins $C_{19}H_{26}N_2O$. Im Calebassencurare ist das Curarin zum Teil als Chlorid, zum Teil als bernsteinsaures Salz vorhanden. — Aus den Mutterlaugen des Curarins hat Vf. ein dem Curare ähnliches, in Ä. l. Alkaloid gefunden, das er als die dem quaternären Curarin entsprechende tertiäre Base anspricht.

II. Das Topfcurare. Es wurde das Curare aus zehn Töpfen von vier verschiedenen Bezugsquellen untersucht. Kein einziges erwies sich als identisch mit dem Tubo- oder Calebassencurare. Als Stammpflanze dieses Curare ist Strychnos Castelnaea Wedd. anzusehen. Auch das Topfcurare ist seit mehreren Jahren aus dem Handel verschwunden. Das Bruttogewicht der Töpfe beträgt 90—150 g, das Gewicht des Inhaltes durchschnittlich 25 g. Dieses Curare besitzt häufig einen eigentümlichen aromatischen Geruch. Eine Probe besafs 8,33 % Feuchtigkeit und 7,9 % Asche. Die Löslichkeit, sowie die Giftigkeit der einzelnen Präparate schwanken bedeutend. Zum Unterschiede von Calebassencurare giebt das Topfcurare in wss. Lsg. mit Metaphosphors. sofort einen voluminösen Nd., reduziert Platinchlorid u. giebt mit Ammoniak einen Nd. Aus dem Curare liefsen sich drei Basen, das *Protocurin*, das *Protocuridin* und das *Protocurarin* trennen. Das Protocurin wird durch Krystallisation aus kochendem Methylalkohol in haarförmigen, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist unl. in W., swl. in Ä., Chlf., A., Methylalkohol, ll. in verd. SS. Es schmilzt unter Zers. und Entw. des Geruches nach Trimethylamin bei 306°. Es wird durch Metaphosphors. voluminös gefällt. Das Sulfat krystallisiert in rhombischen Tafeln. Aus der Analyse des Platinsalzes berechnet sich für die Base die Formel $C_{20}H_{23}NO_3$. Protocurin besitzt eine schwache Curarewirkung. — Das Protocuridin ist als Base in allen Lösungsmitteln unl. Die prismatischen Krystalle schm. bei 274—276°. Es l. sich leicht in verd. SS. und wird durch die Alkaloidreagenzien und auch Metaphosphors. gefällt. Aus der Analyse des in gelben Oktaedern krystallisierenden Platin-

salzes berechnet sich die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$; das Protocuridin ist ungiftig. — Das Protocurarinchlorid ist ein amorphes, mattrotes Pulver, ll. in W., A., Methylalkohol und alkoholhaltigem Chlf. Durch konz. Schwefels. wird es braun und nach Zusatz von Kaliumbichromat violett gefärbt. Konz. Salpeters. löst es mit kirschroter Farbe. Mit Vanadinschwefels. giebt es eine rotviolette Färbung. Metaphosphorsäure fällt voluminös. Es reduziert bei Einw. des Lichtes Platinchlorid und ammoniakalische Silberlsg. Aus den Analysen des bei Lichtabschlufs dargestellten Platinsalzes und des Jodides wird die Formel $C_{19}H_{25}NO_2$ wahrscheinlich. Das Protocurin wirkt viel intensiver als das Curarin. Schon 0,24 mg sind pro kg Kaninchen tödlich.

III. Über einige Curarerinden. Auffallenderweise fanden sich in dem Korkgewebe Curare und Curin. Durch Erhitzen des Rindencurins mit Methyljodid wurde eine Base erhalten, die in Bezug auf ihre pharmakologische Wirkung dem natürlichen Curarin gleichkam. Somit ist das Rindencurin als eine tertiäre Basis anzusehen. (Abh. K. Sächs. Ges. Wiss. **24**. 1—52. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

Em. Carpiaux, *Chemische Analyse von dreifsig Erden vom oberen Congo.* Die Analyse der von Em. LAURENT gesammelten Erdproben ergab im allgemeinen einen grofsen Gehalt an Sand u. Thon, nicht aber genügende Mengen von zu einer intensiven Agrikultur ohne Anwendung von Dünger notwendigen Mineralstoffen. Es eignen sich daher diese Böden für die Kultur von Holzgewächsen (Kaffeplantagen, Kautschukbäume etc.), nicht aber für krautartige Pflanzen, deren rasches Wachstum grofse Quantitäten von Mineralsubstanzen verlangt. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 277—92. Gembloux. Botan. Lab. des staatl. agric. Inst.) WACHTER.

Frank T. Shutt, *Über die Zusammensetzung gewisser kanadischer jungfräulicher Böden.* Zur Bestimmung des „Gesamtgehaltes“ an nutzbaren Mineralbestandteilen wurden 10 g lufttrockenen Bodens durch 100 g HCl, D. 1,115, 10 Stdn. auf dem Wasserbade extrahiert. Die disponiblen Pflanzennährstoffe wurden bestimmt, indem 100 ccm lufttrockener Boden mit 500 ccm 1%iger Citronens. fünf Stunden bei Zimmertemperatur digeriert wurden. Gute kanadische Böden enthalten 0,25 bis 0,5% Kali; bei Gehalten unter 0,15% ist Kalidüngung angezeigt. Der Phosphorsäuregehalt ist 0,15—0,25% bei Böden von mittlerer Fruchtbarkeit. Moorige und andere an organischen Substanzen reiche Böden sollten, wenn sie weniger als 1% Kalk enthalten, mit Kalk gedüngt werden. Der Stickstoffgehalt der guten kanadischen Böden beträgt 0,1—0,2%, steigt aber vereinzelt bis über 1%. (British Association. [Section B.] Toronto Meeting; Chem. News **76**. 185—86. 15/10.) BODL.

M. Schmoeger, *Sind die im Moor vorhandenen, durch starke Säuren nicht extrahierbaren Phosphor- und Schwefelverbindungen bereits in den moorbildenden Pflanzen enthalten?* Vf. stellte bereits früher (Landw. Jahrbb. **25**. 1025; C. **97**. I. 194) fest, dafs beim Behandeln des Moores mit starker Salzs. wesentlich weniger Phosphors. und Schwefels. in Lsg. geht, als bei Extraktion des veraschten Moores oder nach vorhergehendem Erhitzen des Moores mit W. unter Druck. Verss. mit wilden Moorgräsern, welche auf dem unkultivierten Moor der Herrschaft Filehne im Netzegebiet gewonnen, bestätigten dasselbe Resultat bei Gräsern. Beim Gras wie beim Moor wird die durch Salzs. extrahierbare Menge Schwefels. (und N) durch das Dämpfen nicht unwesentlich vermehrt. Aus der veraschten Substanz wird dagegen immer noch wesentlich mehr Schwefels. extrahiert, als aus der gedämpften. Eine besondere Regelmäfsigkeit im Verhältnis der Zahlen tritt allerdings nicht recht hervor. Bei den früheren Verss. mit Moor verhielten sich die Mengen P, S und N, die aus

dem gedämpften Moor mehr extrahiert werden, als aus dem unversehrten, etwa wie 1 : 2 : 10. Beim Moorgras findet man dies Verhältnis = 1 : 0,5 : 10. Es ist also hier durch das Dämpfen im Verhältnis zum P und N viel weniger S l. geworden, als beim Moor. Man könnte daraus deuten, daſs es nicht ein u. dieselben Verbb. sind, aus denen durch das Dämpfen Phosphors. u. Schwefels. abgespalten werden. Jedoch ist diesen Unterschieden nicht zu viel Gewicht beizulegen, da bei der Moorbildung die Pflanzen an einzelnen Bestandteilen gleichzeitig Verlust durch Auswaschung und Anreicherung durch Verwesung organischer Substanz erleiden. (Landw. Jahrbb. **26**. 549—54. [März.] Berlin. Chem. Lab. d. kgl. landw. Hochschule.) Haefcke.

Harvey W. Wiley, *Über den Einfluſs des Humus auf den Stickstoffgehalt des Hafers.* (Landw. Ver.-Stat. **49**. 193—202. — C. **97**. II. 626.) Haefcke.

Balland, *Allgemeine Bemerkungen über den Hafer.* Vf. macht Mitteilungen über die Beziehungen zwischen dem mittleren Gewicht der Körner, dem Gewicht der Körner im Hektoliter, der Farbe, der mineralischen Substanzen, dem Fett-, Cellulose- und Stickstoffgehalt, zwischen Gewicht des Kernes und der Spreu etc. Bei der Behandlung der verschiedenen Hafersorten mit A. erhält man Extrakte, welche je nach der Stärke des A. verschieden sind. Die ganzen Haferkörner halten sich Jahre lang, ohne bemerkenswerte Veränderungen ihrer chemischen Zus. zu erleiden. Werden sie aber zerstoſsen, so beginnen die Veränderungen: Der Säuregehalt wird gröſser, u. die Fette werden umgewandelt. — Die Zus. der Hafersorten ist sehr verschieden, sie kann nicht durch einen allgemeinen Mittelwert dargestellt werden. Sie wechselt sehr mit der Breite und dem Klima. Betrachtet man die Prodd. einer begrenzten Gegend, so ist die Zus. eine beständigere, aber auch in diesem Falle beobachtet man von einem Jahr zum anderen, je nach dem herrschenden Wetter Änderungen in der Zus. Die folgende Tabelle enthält die Untersuchungsresultate von den Haupthafersorten des französischen Marktes von 1893 bis 1897:

	Minimum pro 100 g	Maximum pro 100 g
Wasser	9,80	17,00
Stickstoffhaltige Substanzen	7,10	14,13
Fettsubstanzen	2,89	6,82
Zucker- und Stärkesubstanzen	56,95	64,32
Cellulose	7,02	12,24
Asche	1,88	6,90
Gewicht des Kernes	61,00	79,50
Gewicht der Spreu	20,50	39,00
Mittleres Gewicht von 100 Körnern	1,80	4,32

(C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 579—81. [18/10.*].) Hesse.

Oscar Hagemann, *Beiträge zur rationellen Ernährung der Kühe.* Die in der Mitteilung eingehend beschriebenen 12 Versuchsserien bilden die unmittelbare Fortsetzung der im Jahre 1894 vom Vf. ausgeführten Unterss. (Landw. Jahrbb. **24**. 283; C. **96**. I. 178); nur die im Jahre 1896 angestellten letzten drei Perioden weichen insofern ab, als sie darüber Aufschluſs geben sollten, wie sich die Umsetzungen und der Nutzeffekt bei Verfütterung von Melasse gestalten. Dabei wurde ein Quantum von Gerste, welche neben Palmkernmehl als Kraftfutter gereicht war, durch das gleiche Gewichtsquantum von Melasse ersetzt. Vf. zieht aus seinen umfangreichen Unterss. folgende Schlüsse: 1. Maisfütterung wirkt in jeder Hinsicht günstig auf Milchkühe, was Milchbildung u. Körperzunahme anbelangt, ein; dann folgen Weizenkleie, Baumwollsaatmehl und Erdnuſskuchen. — 2. Der Mohnkuchen scheint den

prozentischen Fettgehalt der Milch herunterzudrücken u. überhaupt als Milchfutter, gegenüber den anderen hier geprüften Materialien, minderwertig zu sein. — 3. Die Rübenmelasse scheint auf die Milchdrüse eine reizende Wirkung zu haben, so dafs eine Zeitlang mehr und fettreichere Milch geliefert wird, als dem Eiweifsreichtum u. Nährstoffgehalt des Futters entspricht. (Landw. Jahrbb. **26**. 555—636. Poppelsdorf-Bonn. Tierphysiol. Versuchsstat. d. landw. Akad.) HAEFCKE.

Ramm, *Versuche zur Ermittelung der Wirkung verschiedener Kraftfuttermittel auf die Milchergiebigkeit der Kühe.* Unter den gegebenen Versuchsbedingungen, betreffs derer auf die Originalarbeit verwiesen sei, zeigte sich, dafs jedes Kraftfutter eine eigenartige Wirkung auf die Milchsekretion auszuüben vermag, dafs aber diese Wirkung sehr von der individuellen Anlage der Tiere abhängig ist, an welche das Futter verabreicht wird. Ein und dasselbe Futtermittel bringt häufig bei dem einen Tier gerade die entgegengesetzte Wirkung hervor, wie bei dem anderen. Wird die Beobachtung auf eine gröfsere Zahl von Tieren ausgedehnt, so zeigt es sich, dafs dort, wo die gröfsten Differenzen in der Wirkung auftreten, auch die gröfste Übereinstimmung unter den dem Vers. unterworfenen Individuen herrscht. Demzufolge haben sich einzelne Futtermittel in ihrer Wirkung als absolut günstig, andere als absolut ungünstig auf die Milchsekretion erwiesen. Eine dritte Kategorie endlich verhielt sich mehr oder weniger indifferent, so dafs es unentschieden bleibt, ob sie zu den guten oder zu den schlechten Milchfutterarten zu zählen sind. Als entschieden günstig wirkend haben sich bei Vf.'s Verss. erwiesen: Ein Gemisch von Rübenmelasse u. Palmkernkuchen (1 : 1); Gerstenschrot; Malzkeime; Leinmehl; Maisschrot; Weizenkleie; Haferschrot. Eine entschieden ungünstige Wirkung auf die Milchsekretion äufserten: Kokoskuchen; Mohnkuchen; Sonnenblumenmehl; Erdnufsmehl; Baumwollsaatmehl; Roggenkleie. Als indifferent werden bezeichnet: Rübsenkuchen; Weizenschrot, Roggenschrot; Palmkernkuchen; Trockenträber. (Landw. Jahrbb. **26**. 693 bis 731. Poppelsdorf-Bonn.) HAEFCKE.

Kohlschmidt, *Weitere Untersuchungen über die Milchergiebigkeit der Ziegen, ausgeführt an importierten Tieren der Schweizer Saanenrasse, wie an Ziegen des in Sebnitz und Umgebung verbreiteten Landschlages während der Melkzeit 1896/97.* Vf. bekämpft energisch die Einführung weiblicher Schweizerziegen, da deren Leistungsfähigkeit in Bezug auf Milchertrag diejenige der einheimischen Landziegen nicht übertrifft. Auf Grund seiner Verss. konstatiert Vf., dafs 1. der Milchertrag der im östlichen Erzgebirge sowohl wie in der sächsischen Schweiz verbreiteten Landziegen ein ganz vorzüglicher ist, und dafs 2. die in letztgenannter Gegend im Jahre 1894 eingeführten Schweizerziegen der Saanenrasse bei gleicher Ernährungs- u. Haltungsweise nichts weniger als besser genannt werden können in ihrem Nutzen, sowohl was Qualität als Quantität der Milch anbetrifft. (Landw. Jahrbb. **26**. 783—802. Freiberg i. S.) HAEFCKE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren und Apparate. **Emil Pollacsek**, Budapest, *Verfahren, die bei der Verbrennung von Kohlen auftretende schweflige Säure unschädlich zu machen.* Die bei der Verbrennung von Kohlen auftretende schweflige S. wird durch Einblasen zerstäubter Lsgg. von Ätzkalk oder anderer Basen in den Verbrennungsraum chem. gebunden, so dafs sie als unschädliche Verb. in die Esse entweicht. (Patentbl. **18**. 629. DRP. 93149. 13/10. 96.)

Fehr & Wolff, Habelschwerdt in Schl. und Kronstadt in Böhmen, *Trockenapparat mit selbstthätig im Zickzack bewegten Horden.* (Patentbl. **18**. 694. DRP. 93587. 25/6. 96.)

Karl Hähnlein, Pankow bei Berlin, *Oberflächenkondensator mit Verdunstungskühlung.* Um bei Oberflächenkondensatoren mit Verdunstungskühlung eine erhöhte Verdunstung zu erzielen, braucht man zwei verschiedene Vorrichtungen, nämlich einen Ventilator, um grofse Luftmengen an den Berieselungsflächen vorbeizuführen, und eine Wasserhebevorrichtung zur Aufrechterhaltung der Berieselung. Um beide Vorrichtungen durch eine zu ersetzen, wird das Rieselwasser innerhalb der Kondensationsrohre unter Druck so geführt, dafs die Geschwindigkeit der Kühlluft an der benetzten Fläche erhöht u. diese gleichzeitig berieselt wird. Um das an den Kühlflächen verdunstete W. teilweise wieder zu gewinnen, können an einer höher gelegenen Stelle frische Druckwasserstrahlen eingeführt werden, welche den Brüden aus dem ursprünglichen Kühlofen niederschlagen. (Patentbl. **18**. 680. DRP. 93685. 29/5. 95.)

William Miles Fowler, Stamford, County of Fairfield, State of Connecticut, *Filter mit unter Luftabschlufs auswechselbarem Filtermaterial.* Das Filter ist aus röhrenförmigen Abteilungen mit zwischengeschalteten Scheiben gebildet. Letztere sind mit einer Öffnung zur Aufnahme des Filtermaterials versehen und seitwärts drehbar, so dafs das Filtermaterial durch Seitwärtsbewegung der Scheiben, unter Aufrechthaltung der flüssigkeitsdichten Verb. der Filtersäule, in das Filter ein- und aus demselben ausgeschaltet werden kann. (Patentbl **18**. 695. DRP. 93590. 18/8. 96.)

Evan Roberts Down, Station Yard, Gillingham, County of Dorset, England, *Gefäfsverschlufs.* Dieser Verschlufs wird von einer gemeinsamen Druckquelle aus mittels Druckflüssigkeit, welche alle einzelnen Druckteile bewegt, bethätigt. (Patentbl. **18**. 624. DRP. 93697. 28/6. 96.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Verfahren, lockere Materialien und Gase oder Dämpfe in Wechselwirkung treten zu lassen.* Das durch das Hauptpatent geschützte Verf. soll in der Weise ausgeführt werden, dafs lockeres Material an der Innenfläche eines durchbrochenen Cylindermantels in dünner Schicht gehalten und Gas oder Dampf darüber hin oder hindurch geführt wird. (Patentbl. **18**. 643. DRP. 93696. 11/6. 96. — II. Zus.-Pat. zu 78749. 9/10. 92.; vgl. I. Zus.-Pat. zu 92793, S. 822.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Ausführungsform des durch Patent Nr. 78749 geschützten Verfahrens.* Bei der Ausführung des durch Patent Nr. 78749 geschützten Verfs., Fll. oder pulverige Massen mit Gasen in Wechselwirkung treten zu lassen, empfiehlt es sich in manchen Fällen, die als Ventilator dienende Trommel von aufsen zu beheizen. (Patentbl. **18**. 643. DRP. 94017. 22/2. 96. — III. Zus.-Pat. zu 78749. 9/10. 92.; vgl. II. Zus.-Pat. 93696, vorstehend.)

Fellner & Ziegler, Bockenheim-Frankfurt a. M., *Waschapparat für Gase.* Das Gaswaschgefäfs besteht aus mehreren Kammern, die durch am Deckel angebrachte senkrechte Scheidewände von einander getrennt sind, unterhalb der letzteren aber mit einander kommunizieren. Das zu waschende Gas passiert die Fl., welche vor den einzelnen Kammern Flüssigkeitsverschlüsse bildet, wobei es zur besseren Zerteilung noch horizontale Siebe durchdringen mufs. (Patentbl. **18**. 662. DRP. 93741. 30/11. 95.)

Jan Lankelma Jacobus Volkertzoon, Purmerend, Holland, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffgas aus solches enthaltendem Wasser.* Das zu entgasende W. fällt in einem geschlossenen Gefäfs in dünnen Strahlen auf eine elastische Metallplatte, wodurch letztere in Schwingungen gerät, infolge dessen sich das gel. Gas von der Fl. trennt. Beide werden getrennt aus dem Gefäfs abgeleitet. (Patentbl. **18**. 662. DRP. 93742. 1/11. 96.)

Hermann Betche, Berlin, *Doppelwandiges Koch- oder Verdampfgefäfs mit indirekter Beheizung.* Das Koch- oder Verdampfgefäfs zum Eindampfen von Zuckersäften wird durch in einer Heizschlange zirkulierende, in einem besonderen Kessel auf hohe Temperatur gebrachte, hochsiedende Fl., z. B. Öl, geheizt. Die Heizschlange ist in einen den unteren Teil des Verdampfers umgebenden Mantel einge-

legt u. dort von auswechselbarem, körnigem oder pulverförmigem Material beliebiger Art umgeben. Dadurch wird erreicht, dafs bei einem Undichtwerden der Heizschlange das austretende Heizmedium von diesem Füllmaterial aufgefangen und am Herausspritzen u. einer bei seiner hohen Temperatur damit verbundenen Entzündung an der Luft, nicht aber an der Entw. von Qualm und Geruch verhindert wird. (Patentbl. **18**. 640. DRP. 93750. 8/10. 96.)

Kälteerzeugung. **H. Denecke & Co.**, Berlin, *Kühlvorrichtung.* (Patentbl. **18**. 693. DRP. 93680. 19/9. 96.)

Charles Tellier, Paris, *Vorrichtung zur Kälte- und Eiserzeugung.* Der Kälteerzeuger sowohl, wie der von Kühlröhren durchzogene Absorptionsraum werden zunächst mit einer Fl. (z. B. W.) gefüllt und dann behufs Herstellung einer Luftleere ausgepumpt, so dafs im Kälteerzeuger durch die entstehenden k. Flüssigkeitsdämpfe die erforderliche Temperaturerniedrigung eintritt. Sodann treten die Kaltdämpfe in den Absorptionsraum, in welchem eine absorbierende Fl. (z. B. Schwefelsäure, konz. Chlorcalciumlsg. etc.) eingeleitet wird und sich über die Kühlröhren verbreitet, wodurch eine grofse Absorptionsfläche geschaffen wird. Die durch Absorption der Dämpfe frei werdende Wärme wird durch den in den Kühlröhren umlaufenden Wasserstrom aufgenommen. Der Kälteerzeuger kann in dem Falle, wo nur die Gewinnung k. Fl. beabsichtigt wird, mit Koks, Bimsstein oder dgl. gefüllt werden; die verdampfende Fl. (am besten eine schwache Ammoniaklsg.) erreicht dann durch die ebenfalls unter Luftleere erfolgende Verdampfung auf der porösen Masse die zur Verwendung erforderliche niedrige Temperatur. Ferner kann die aus dem Absorptionsraume ausströmende k. Fl. zum Zwecke der Abkühlung der dem Kälteerzeuger zuzuführenden Fl. dieser in einer aus Zellen gebildeten Wärmeaustauschvorrichtung im Gegenstrom entgegengeführt werden, wobei die Zellen vorzugsweise aus paarweise längs ihres Umfanges vereinigten Blechplatten gebildet und zwischen den Platten Metallgewebe eingesetzt sind. (Patentbl. **18**. 626. DRP. 93447. 12/4. 96.)

Johannes Fleischer und **Karl Stemmler**, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, *Kühlraum mit zwei getrennten Lüftungswegen.* Der Kühlraum ist mit Metallwänden umgeben, derart, dafs um ihn ein Mantelraum gebildet wird. Um nun das Eindringen schlechter Luft aus dem Mantelraum in den Kühlraum zu verhindern, haben der Mantelraum und der Kühlraum zwei völlig von einander getrennte Luftumläufe. (Patentbl. **18**. 626. DRP. 93448. 13/12. 96.)

Elektrochemie. **Aug. E. Bonna, Alexandre Le Royer** und **Paul van Berchem**, Genf, *Apparate, um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen.* In dem Raume, in welchem die Gase den sogen. dunklen Entladungen ausgesetzt werden sollen, ist die eine (stabförmige) Elektrode in der Mitte, die andere (spiralförmige) an der Gefäfswand entlang angeordnet. Zwischen beiden wird das Gas hindurchgeleitet. Die stabförmige Elektrode bildet gleichzeitig den Kern eines unterhalb des Gasraumes angeordneten Elektromagneten, so dafs die Entladungsströme um ihn rotieren. Hierdurch soll eine möglichst ausgiebige Einw. auf die einzelnen Gasmoleküle erfolgen. (Patentbl. **18**. 624. DRP. 93592. 25/6. 96.)

Karl W. Hertel, Berlin, *Kohlenelektrode mit vielfachen Stromableitern aus Kupfer.* Die Elektrode besteht aus einem aus Retortenkohle hergestellten Körper, welcher mit Hohlräumen versehen ist. In diesen Hohlräumen stehen durchbrochene Kupfercylinder, welche sich dicht an die Kohle anschliefsen. Die Kupfercylinder sind mehr oder weniger mit depolarisierender M. ausgefüllt, welche gleichzeitig die kupfernen Ableiter umgiebt. Diese Elektrode wird mit einer Zinkelektrode u. einem das Kupfer gar nicht oder nur sehr wenig angreifenden Elektrolyten, z. B. Kalilauge, zu einem galvanischen Elemente zusammengesetzt. (Patentbl. **18**. 697. DRP. 93978. 16/12. 96.)

Wasserreinigung. **Max Keidel**, Saalfeld a. d. S., *Vorrichtung zum Reinigen von Kesselspeisewasser.* Beim Passieren dieser Vorrichtung wird das zu reinigende Kesselspeisewasser allmählich angewärmt, durch Leiten über verzinkte Drahtabfälle unter B. von kohlensaurem Zinkoxyd und durch Zusatz von Alkalien und Belüften von Kohlensäure- u. Kalkgehalt befreit. (Patentbl. **18**. 717. DRP. 93505. 17/12. 95.)

Franz Fritzsche & Co., Hamburg-Uhlenhorst, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von in Abwässern in geringen Mengen vorhandenen Substanzen.* Man läfst die wertvolle Substanzen enthaltenden Abwässer in kontinuierlichem Strom durch eine Fl. treten, die sich mit W. nicht mischt und lösend auf die zu gewinnenden Stoffe einwirkt. Um z. B. äth. Öle aus einem solche enthaltenden Abwasser zu gewinnen, läfst man es durch eine Schicht von Ä. laufen. (Patentbl. **18**. 625. DRP. 93941. 27/8. 96.)

Desinfektion. **N. Bermann**, Berlin, *Desinfektionsmittel aus Alkalisuperoxyd, Säure und einer indifferenten Substanz, sowie Verfahren zu seiner Herstellung.* Das Mittel besteht aus einem Gemenge von Alkali- oder Erdalkalisuperoxyd u. indifferenten Substanzen, wie kohlensaurem Kalk, Talk, gesättigten KW-stoffen, z. B. Paraffinöl oder Paraffin, und einer zur Bindung der Basen gerade hinreichenden Menge S., wie Bors., oder sauren Salzen, wie Weinstein. Die Prodd. sollen verwendet werden als Zahnpulver, Zahnpasta, Streupulver für Wunden, zum Waschen der Hände bei Ansteckungsgefahr und als Desinfektionspulver, sie wirken sämtlich erst bei Berührung mit W., indem dann das Alkali oder Erdalkali von der S. neutralisiert wird. (Patentbl. **18**. 722. DRP. 93314. 30/7. 96.)

Gesundheitspflege. **John Carnrick**, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Verdauungsfermentpräparaten aus tierischen Organen.* Von tierischen Verdauungsdrüsen (Magen, Pankreas, Speicheldrüsen, BRUNNER's Drüsen, LIEBERKÜHN's Follikeln) werden die Zellgewebe oder diejenigen Teile, welche die Sekretionszellen und die aktiven Enzyme enthalten, aus dem Muskelgewebe und dem Fett abgesondert, sodann bei einer unter der Gerinnungstemperatur der Eiweifskörper liegenden Temperatur, besonders bei 38—44° C., getrocknet, gepulvert und zur Abscheidung der Epidermisschuppen und der Muskelfasern gesiebt. Das gewonnene Pulver wird mit einer verd. äther. Lsg. von Benzoëgummi behandelt, wodurch das Enzym und Zymogen der Drüsen konserviert wird, und bis zum Verschwinden des Äthergeruchs trocknen gelassen. Die Pulver aus den einzelnen Drüsen werden zur Herstellung von „Peptenzym“ vermischt, vorzugsweise im Verhältnis ihrer Ausbeute in Prozenten, und zur Verbesserung des Geschmackes mit Milchzucker u. Rohrzucker u. Citronens. versetzt. Dieses Peptenzym verdaut Proteïnstoffe, Fett, Stärke, Rohrzucker ohne Zusatz von S. oder Alkali; es wird auch in Scheiben oder Tabletten geprefst und zu einem Peptenzymelixir benutzt. (Patentbl. **18**. 722. DRP. 93349. 10/9. 95.)

Metalloide. **Schuster & Wilhelmy**, Görlitz, *Verfahren zur Darstellung von Borax oder Borsäure.* Bors. oder Borax lassen sich aus borsauren Kalk enthaltenden Mineralien durch deren Aufschliefsen mit Flufss., bezw. mit Flufss. und deren Salzen erhalten. Die Rk. verläuft beispielsweise nach der Gleichung:

$$Na_2O\cdot(B_2O_3)_2 + (CaO)_2\cdot(B_2O_3)_3 + 4HF =$$
$$2CaF_2 + Na_2O\cdot(B_2O_3)_2 + 3B_2O_3 + 2H_2O.$$

(Patentbl. **18**. 643. DRP. 94050. 19/2. 97.)

Bertsch & Harmsen, Lüneburg, *Verfahren zur Darstellung von Goldschwefel.* Der bei der üblichen Herstellung von Goldschwefel aus SCHLIPPE'schem Salz und Schwefels. auftretende lästige Schwefelwasserstoff soll dadurch unschädlich gemacht und zugleich verwertet werden, dafs man die Umsetzung in Ggw. von Antimonsäure vor sich gehen läfst. Man verfährt beispielsweise nach den Gleichungen:

$$10Na_3SbS_4 + 30HCl + 3Sb_2O_5 = 8Sb_2S_5 + 30NaCl + 15H_2O$$
$$\text{oder } 5Na_3SbS_4 + 3SbCl_5 = 4Sb_2S_5 + 15NaCl$$
$$\text{oder } 5Na_3SbS_4 + 3NaSbO_3 + 9H_2SO_4 = 4Sb_2S_5 + 9Na_2SO_4 + 9H_2O.$$

(Patentbl. **18**. 717. DRP. 94124. 11/10. 96.)

Metalle. **Herman Frasch**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Gold, Silber, Platin und dergleichen aus ihren natürlichen Ablagerungen.* Durch Einführung eines geeigneten Reagens, z. B. Chlor- und Bromlsgg. für Gold, unterschwefligsaure Alkalien für Silber und Kaliumcyanid für Gold oder Silber, in den porösen, edelmetallführenden Sand- oder Kiesboden werden Gold, Silber, Platin und dgl. in wasserl. Verbb. übergeführt. Sodann wird die mit Hilfe jenes Reagens

gebildete wss. Metalllsg. durch irgend welche bekannten Mittel (wie Leitung, Drainage, mit Hilfe von Pumpen u. dgl., je nach der Örtlichkeit) zu Tage gefördert, worauf nach irgend einer Methode, durch Fällung, Elektrolyse oder dergleichen, das Metall aus der Lsg. niedergeschlagen wird. (Patentbl. **18**. 716. DRP. 93178. 5/8. 96.)

August Buechler, Heidelberg, *Mittel zur Beseitigung von Rost.* Eine Tragantgummilsg. wird mit einer mit geringen Mengen Schwefels. versetzten Weinsäurelsg. vermischt; dazu kommen Rosols. und in W. gel. Ferrosulfat und Kalialaun. Die mit Rost bedeckten Stellen werden mit dieser Fl. verschiedene Male bestrichen, worauf sich der Rost nach kurzer Zeit loslöst u. abgerieben werden kann. (Patentbl. **18**. 650. DRP. 93949. 19/1. 97.)

Ch. Schweizer & Söhne, Schramberg, Württemberg, *Verfahren zur Herstellung von Fayence- und Majolikaimitationen auf emaillierten Eisenblech.* Auf Eisenblech werden in fetter Unterglasur- oder Scharffeuerfarbe Umrißbilder (Konturen) gezeichnet, die mittels mit Glyceringelatine versetzter Emailpasten reliefartig bemalt werden, indem die zuerst verwendeten Pasten bis zu einem gewissen Feuchtigkeitsgrade trocknen, bevor die folgenden Pasten behufs verschiedenfarbiger Schattierungen des Bildes aufgetragen werden. Die derart bemalten Gegenstände werden nun langsam getrocknet und einem scharfen Feuer ausgesetzt. Um dem Bilde mehr Spiegelglanz und den Charakter von Fayencen u. Majoliken zu geben, wird es nach dem Brande mit einem weichen, durchsichtigen Metallglasfluß überzogen, wodurch noch eine größere Haltbarkeit und Wetterbeständigkeit erzielt wird. (Patentbl. **18**. 704. DRP. 94099. 7/6. 96.)

Alkalien. **Carl Pieper**, Berlin, und **Fellner & Ziegler**, Bockenheim-Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Stoffen in kontinuierlichem Betrieb.* Das durch das Patent 87061 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 605 u. C. **96**. II. 696) geschützte Verf. zur Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Substanzen ist für einen kontinuierlichen Großbetrieb derart ausgebildet, daß der beim Trockenprozeß gewonnene Dampf für das Dämpfen des stickstoffhaltigen Koks verwendet u. hierzu durch mehrere Dämpfapparate entweder gleichzeitig oder nach einander geleitet wird, während die Prodd. der Schwelung für sich behandelt werden. Die Beheizung der ganzen Reihe von Apparaten geschieht im Gegenstromprinzip. Ferner ist die Verb. der einzelnen Apparate untereinander in bezug auf die Leitung der Heizgase, die beim Schwel- u. Dämpfprozeß nebenbei erhalten werden, eine derartige, daß nach Belieben ein oder mehrere Apparate aus der Reihe ausgeschaltet werden können. (Patentbl. **18**. 658. DRP. 93705. 10/11. 96.)

Carl Pieper, Berlin, und **Fellner & Ziegler**, Bockenheim-Frankfurt a. M., *Verfahren zur Verarbeitung stickstoffhaltiger Stoffe.* Das durch das Patent 87061 geschützte Verf. zur Verarbeitung stickstoffhaltiger Stoffe auf Ammoniak wird in der Weise ausgeführt, daß die Gase aus dem Schwelprozeß u. die Gase des Dämpfprozesses gesondert abgeleitet und behandelt werden. Die Schwelprodd. werden zunächst auf trockenem Wege vom Staub befreit und dann aller kondensierbaren Bestandteile entledigt, wohingegen die teerfreien, gasförmigen Prodd. des Dämpfprozesses, nachdem auch aus ihnen der mitgerissene Staub durch eine Waschvorrichtung entfernt ist, durch eine S. behufs Abscheidung des Ammoniaks geleitet werden. (Patentbl. **18**. 658. DRP. 93706. 10/11. 96. Zus.-Pat. zu 87061. 28/6. 94.; vgl. vorstehend.)

Carl Pieper, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung stickstoffhaltiger Substanzen auf Ammoniak und Koks nach Patent Nr. 87061.* Das durch Patent Nr. 87061 geschützte Verf. (vgl. vorstehend) zur Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Substanzen mittels Wasserdampfes wird dahin abgeändert, daß man den entschwelten Rohstoff in einem besonderen App. in nur solcher Menge einem überhitzten Dampfstrahl aussetzt, als durch diesen zers. werden kann, der zuströmende Dampf also im wesentlichen nur mit stickstoffhaltigem Koks zusammentrifft. Hierdurch soll bei geringerer Dauer des Prozesses zugleich auch die Ausbeute an Ammoniak erhöht werden. Zur Ausführung des Verf. dient z. B. ein App., bei welchem der stetig zugeführte Strom des stickstoffhaltigen Koks von dem Strom des überhitzten Wasserdampfes gekreuzt wird. (Patentbl. **18**. 658. DRP. 93746. 17/12. 96.)

Société Anonyme des Anciennes Salines Domaniales de l'Est, Dieuze, Lothringen, *Ofen zum Trocknen und Calcinieren von Bicarbonat.* Das in den Ofen durch einen Trichter aufgegebene frische Bicarbonat fällt zunächst auf einen rotierenden Teller, auf dem zweifach wirkende Transportsysteme angeordnet sind, von denen das eine das vorgetrocknete Bicarbonat nach dem Ablauf zu einem zweiten, darunter befindlichen Trockenteller u. das andere einen Teil des vorgetrockneten Bicarbonats wieder unter den Aufgabetrichter schafft. Hierdurch wird erreicht, daſs das frisch aufgegebene Bicarbonat immer nur auf eine Unterlage von bereits heiſsem, vorgetrocknetem Bicarbonat fällt, wodurch eine Krustenbildung in dem Ofen verhindert wird. (Patentbl. **18**. 711. DRP. 94053. 9/10. 96.)

Thonerde, seltene Erden. **D. A. Péniakoff**, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von Bariumaluminat.* Das durch das Hauptpatent geschützte Verf. zur Darst. von Alkalialuminat läſst sich auch ausdehnen auf die Gewinnung von Barium- und Strontiumaluminat, indem man einfach anstatt Alkalisulfat und Schwefelalkali Bariumsulfat und -sulfid, bezw. Strontiumsulfat u. -sulfid auf die Thonerde (Bauxit) einwirken läſst. An Stelle genannter Sulfide kann auch Pyrit benutzt werden. (Patentbl. **18**. 658. DRP. 93857. 22/2. 96. — Zus.-Pat. zu 80063. 9/5. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 505 u. C. **95**. I. 1160.)

D. A. Péniakoff, St. Petersburg und Huy, Belgien, *Verfahren zur Darstellung von Alkalialuminaten.* Ein Gemisch von thonerdehaltigem Material (Bauxit) mit Alkali- oder Erdalkalisulfat wird unter Zusatz von nur so viel Kohle geglüht, daſs die Gesamtschwefelmenge in Schwefligsäuregas übergeführt wird, und somit kein Sulfid entsteht, das eine Verunreinigung der Aluminatlauge durch l. Schwefeleisenverbb. zur Folge hätte. Bisher wurde bei diesem Verf. immer ein Überschuſs an Kohle benutzt, auf den der letztgenannte Übelstand zurückzuführen ist. (Patentbl. **18**. 658. DRP. 93952. 20/11. 95.)

Michael Fronstein und **Julius Mai**, Heidelberg, *Verfahren zur Gewinnung eines ca. 50%₀ Thorerde enthaltenden Materiales aus Monazitsand.* Man schlieſst den Monazitsand in bekannter Weise mit konz. Schwefels. auf und fällt aus der verd. Lsg. die oxalsauren seltenen Erden aus. Durch Glühen derselben bilden sich die betreffenden Oxyde, die man mit Salzs. befeuchtet u. darauf so lange erhitzt, bis aller Geruch nach Salzs. verschwunden ist. Nimmt man den Rückstand mit k. W. auf, so bleibt ein etwa 50% Thorerde enthaltendes Material zurück. (Patentbl. **18**. 625. DRP. 93940. 5/8. 96.)

Thonwaren. **Alfred Pollack**, Helmstedt, *Vorrichtung an Ziegelpressen zum Überziehen des Thonstranges mit einer anderen Masse.* Mittels dieser Vorrichtung ist es nicht nur möglich, den Kernstrang auf einer Seite mit einer Verblendschicht zu versehen, sondern auch beide Thonarten derart zahnschnittartig mit einander zu verbinden, daſs zwischen dem Haupt- und Deckstrang ein besseres Aneinanderhaften bewirkt wird. (Patentbl. **18**. 676. DRP. 93399. 7/10. 96.)

Georg Wittmer, Ettlingen, Baden, *Verschluſs für Cementrohrformen.* Dieser Verschluſs ist bestimmt für die dreiteiligen Mäntel von Cementrohrformen. (Patentbl. **18**. 730. DRP. 93748. 6/11. 96.)

Plastische und künstliche Massen. **Heinrich Wilhelm Warmuth**, Dresden-Löbtau, *Verfahren zum Gummieren der Innenseite von Schläuchen.* Das Gummieren der Innenseite von Schläuchen geschieht dadurch, daſs zwei miteinander durch eine Stange verbundene Bürstenscheiben gemeinsam mit der dazwischen befindlichen flüssigen Gummimasse durch Preſsluft im Schlauche fortbewegt werden. Hierbei bleibt ein Teil der Gummimasse im Schlauche haften, und diese wird durch den Luftdruck in die Poren der Schlauchwandung gepreſst. (Patentbl. **18**. 684. DRP. 93635. 3/10. 96.)

W. Güttler, Reichenstein i. Schl., *Verfahren zur Herstellung einer formbaren, gut haftenden Schmelzmasse.* Die gemäſs der Patentschrift 56946 hergestellten Lacke und Überzüge blättern infolge ihrer Sprödigkeit leicht ab. Um das zu vermeiden,

erhalten sie nunmehr einen Zusatz von Kolophonium. (Patentbl. **18**. 726. DRP. 94292. 9/3. 97. — Zus.-Pat. zu 56946. 17/12. 89.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 989.)

Gespinnstfasern. **Emile Maertens**, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Wolle und dergleichen mittels flüchtiger Lösungsmittel.* Bei diesem Verf. zur Reinigung von Faserstoffen, insbesondere zur Wollentfettung, erfolgt die Extraktion u. das Trocknen der Faserstoffe in einer gegen das Lösungsmittel indifferenten, einem geschlossenen Behälter entnommenen und jeweils in diesen zurückgeleiteten Gasatmosphäre. Zu diesem Zwecke wird mit den Behältern für den Faserstoff und den an diese angeschlossenen Lösungsmittelbehältern ein Gasbehälter so verbunden, daſs das diesem entnommene Gas, nachdem es seine Aufgabe in den verschiedenen Teilen der Anlage erfüllt hat, jedesmal in den Gasbehälter mit den etwa noch mitgeführten Lösungsmitteldämpfen zurückgeführt werden kann, zum Zwecke, jeden Materialverlust zu vermeiden. (Patentbl. **18**. 721. DRP. 93743. 11/9. 95.)

Adam Millar, Glasgow, Schottland, *Verfahren zur Herstellung von langen Fäden aus Seidenraupen.* Die aus den Körpern der Seidenraupen gewonnene gelatinöse Substanz wird unter entsprechendem Druck in ein Gefäſs gebracht, welches mit feinen Auslaſsöffnungen oder kleinen Rohransätzen versehen ist, aus denen die M. in Fadenform austritt u. auf ein oder mehrere Tücher oder Bänder ohne Ende gelangt, durch welche die Fäden in zusammenhängenden Längen ausgezogen und während der Bewegung genügend getrocknet werden, um in Docken oder Spulen aufgehaspelt werden zu können. Die so hergestellten Fäden können als Ersatz für Pferdehaare in der Fabrikation von Sieben, Haargeweben oder von Spitzen, Flechten, Tressen oder anderen Besatzarten, sowie als Ersatz von Borsten in der Bürstenfabrikation Verwendung finden. Für andere Zwecke, bei denen die natürliche Steifigkeit u. Elastizität der so hergestellten Fäden nachteilig sein würde, können die Fäden in einer ganz besonderen Feinheit hergestellt werden, so daſs durch Zusammenflechten oder Zusammenspinnen von mehreren ein Faden von gröſserer Biegsamkeit hergestellt werden kann. Solche mehrfach zusammengesetzten Fäden können an Stelle von Leinen, Baumwollen und Seidengarnen für verschiedene Textilzwecke Benutzung finden. (Patentbl. **18**. 722. DRP. 93795. 24/2. 97.)

Papier. **Hans Albert**, Kronstadt, Siebenbürgen, *Vorrichtung zum Entfasern von Lumpen und ähnlichem Material für die Papierfabrikation.* Das von einem endlosen Bande durch zwei geriefelte und belastete Walzen einem beweglichen und belasteten Mundstück zugeführte Material wird durch eine schraubengangartig aus einzelnen Segmenten zusammengesetzte Kreissäge gleichmäſsig zerschnitten und vermöge der Zentrifugalklaft der umlaufenden Schneidwalze vollständig in einzelne Fasern aufgelöst. (Patentbl. **18**. 652. DRP. 93780. 19/6. 96.)

Holz. **Gebr. Junghans**, Schramberg in Württemberg, *Verfahren zum Färben von Hölzern mittels Teerfarbstoffe.* Die zum Färben von Holz bisher benutzten Lsgg. von Teerfarbstoffen in W. oder A. hatten den Nachteil, das Holz aufzurauhen, wodurch ein Wiederglätten der Flächen erforderlich wurde. Diesem Übelstande wird dadurch abgeholfen, daſs die Teerfarbstoffe in Bzl. oder Terpentinöl oder in schwerem Steinkohlenteeröl (Carbonileum) gel. werden, und daſs mit solchen Lsgg. das Holz behandelt wird. (Patentbl. **18**. 631. DRP. 93948. 25/6. 96.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Raoul Turr**, Paris, *Gasentwickler, besonders für die Darstellung von Acetylen.* (Patentbl. **18**. 648. DRP. 93188. 13/9. 96.)

Eugene Thomas Turney, Chicago, *Acetylenentwickler.* (Patentbl. **18**. 648. DRP. 93393. 10/3. 96.)

Fette und Öle. **Conrad Reich**, Spandau, *Verfahren zum Reinigen von Ricinusöl.* Das in einem luftdicht verschlossenen Gefäſs erhitzte, vorher in absol. A. gelöste Öl wird mit 2 Tln. ebenfalls erhitztem, destilliertem W. durch fortgesetztes Schütteln gewaschen. (Patentbl. **18**. 629. DRP. 93596. 2/9. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 23. Nov. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. **Nr. 24.** **15. Dezember.**

Apparate.

H. Jervis, *Laboratoriumsnotizen.* Es werden einige Handgriffe zur Herstellung runder Öffnungen in Glas, sowie zum Absprengen weiter Röhren angegeben. (Chem. News **76**. 211—12. 29/10.) BODLÄNDER.

Pietro Bartolotti, *Laboratoriumsapparat zur Gasbereitung mit Leichtpetrolen.* Die vom Vf. konstruierten App. sollen dazu dienen, Laboratorien, welche in Städten ohne Gasfabriken gelegen sind, mit der hinreichenden Menge Brenn- und Leuchtgas zu versehen. Als praktischste Gasart wird vom Vf. carburierte Luft angesehen, welche nach den gemachten Erfahrungen vollkommen zu den gedachten Zwecken ausreicht. Die App. bestehen einmal aus Luftgasometern u. dann aus Carburatoren.

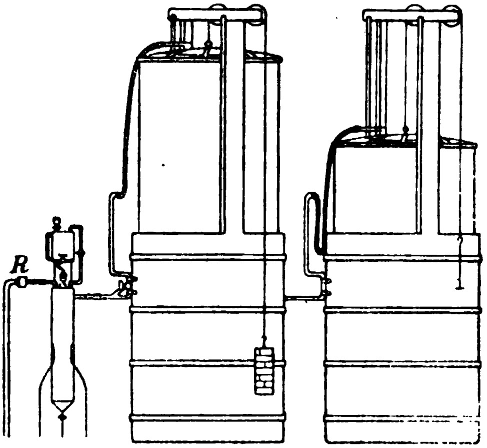


Fig. 91.

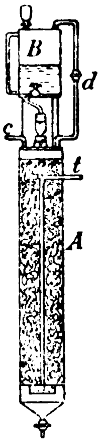


Fig. 92.

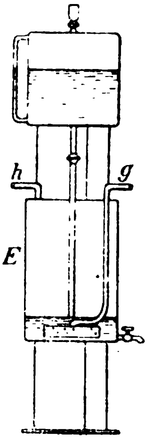


Fig. 93.

Vf. verwendet zwei Luftgasometer, welche abwechselnd funktionieren und so einen konstanten Luftstrom erzeugen. Diese Gasometer sind in Fig. 91 in Verb. mit dem Carburator abgebildet. Durch Belastung der Gasometer kann der Gasdruck auf die gewünschte Höhe gebracht werden. Vf. beschreibt die Konstruktion derselben eingehend und bemerkt besonders, daſs es sich empfiehlt, hohe und schmale Gasometer zu verwenden. Für die Carburatoren empfiehlt Vf. zwei Formen, welche im Durchschnitt in Fig. 92 und 93 wiedergegeben sind. Die eine derselben besteht aus dem Zinkrohr *A*, welches unten in einen Trichter mit Messingverschluſs endigt. Seitwärts tritt in dieses Zinkrohr das Rohr *t*, welches die Luft zuführt und unten in einen flachen, siebartig durchlöcherten Cylinder endigt. Oberhalb dieses Cylinders ist das Rohr *A* mit feinen Holzspänen gefüllt. Auf der oberen Decke des Cylinders *A* sind drei Eisenstäbchen befestigt, welche den Alimentator *B* tragen; letzterer ist mit dem

eigentlichen Carburator *A* durch das Rohr *d* u. einen gläsernen Tropfhahn verbunden und trägt ein Standrohr (auf der linken Seite) und oben einen verschliefsbaren Einfülltrichter. Bei *c* entweicht das carburierte Gas. Von *B* aus läfst man zum Gebrauch Gasolin oder ein Leichtpetroleum nach *A* tropfen, wo dieses Mittel über die Holzwolle herabrieselt. Durch *t* tritt nun Luft von unten her in den Carburator u. ist gezwungen, durch die Holzwolle hindurchzugehen, trifft also so die Carburierungsfl. in grofser Oberfläche u. entweicht bei *c* reichlich carburiert. Dieser Carburator kann auch für weniger flüchtige Petrole verwendet werden. — Der andere Carburator ist ähnlich konstruiert (Fig. 93), nützt aber nur die leichter flüchtigen Petrole aus. Hier tritt die Luft durch *g* in den Carburator *E* u. das carburierte Gas bei *h* wieder aus. Durch die Verb. zwischen Alimentator und Carburator wird in diesem Falle das Niveau der Carburierungsfl. in *E* konstant gehalten. Da hier die Luft nicht in so grofser Oberfläche mit der Carburierungsfl. in Berührung kommt, wie im ersterwähnten Falle, verflüchtigen sich nur die leichter flüchtigen Petrole, u. die Rückstände müssen durch den unten an *E* angebrachten Messinghahn abgezogen werden. Um ein Zurückschlagen der Flammen und Explosionen zu verhüten, ist bei *R* (Fig. 91) ein System von Drahtnetzen dem Gasstrom entgegengestellt. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 335—47. 31/10. [4/7.] Melfi Istit. tecnico. Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

M. E. Sohon, *Ein elektrischer Ofen.* Der App. (Figg. 94 und 95) soll Wasserbäder und Gasbrenner im Laboratorium ersetzen. Das 3 Zoll hohe u. 7,5 Zoll weite cylindrische Kupfergefäfs trägt oben die üblichen konzentrischen Ringe; der Boden ist offen. Die Heizplatte *A* ist 2 Zoll unter den Ringen angebracht und erlaubt, Kolben, Schalen etc. sicher in die Ringe einzusetzen, ohne den Boden zu berühren.

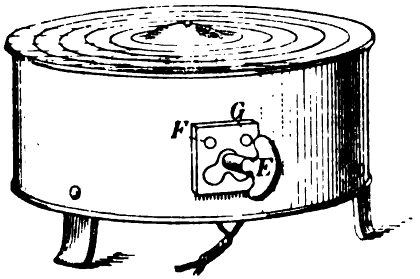


Fig. 94.

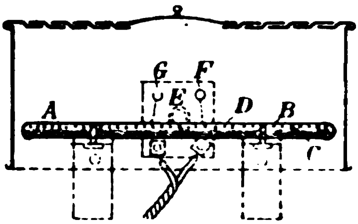


Fig. 95.

A steht von der Wandung $^1/_4$ Zoll weit ab. Die Hitze wird durch die Rollen *B* erzeugt, die aus der gewöhnlichen Rheostatlegierung gefertigt und in Silikatisolierung eingebettet sind; *C*, ein $^1/_2$-zölliger Asbeststreifen, trägt *B* u. verhindert die Ausstrahlung der Hitze nach unten. Eine Kupferplatte *D*, welche über die Ränder gezogen ist, schützt die Rollen und die Isolierung vor etwa herabfallenden Gegenständen und verstärkt die Platte. Die Heizrolle besteht aus zwei ungleichen Teilen, von denen einer oder beide durch die Schaltvorrichtung *E* in Thätigkeit gesetzt werden können, so dafs man ohne Hinzunahme eines anderen App. drei verschiedene Heizstufen erzielen kann. Man richtet die Rollen thunlichst so ein, dafs man die Platte auf 90°, 110° und 125° erwärmen kann. Durch einfaches Drücken auf den Knopf verfügt man sofort über konstante u. trockene Hitze. Bei leicht sd. Fll. wählt man kleinere Rollen oder schaltet einen geeigneten Widerstand ein. Für leicht entzündliche Fll. ist der App. besonders geeignet. Vorteilhaft verbindet man mehrere Öfen zu einer Heizbatterie, welche die unhandlichen, grofsen Wasserbäder ersetzt. (Journ. Amer. Chem. Soc. **19**. 790—92. Okt. [7/7.].) Hefelmann.

F. Dupont, *Über die in den Zuckerfabriken gebräuchlichen Viscosimeter.* Vf. empfiehlt auf's wärmste die allgemeine Einführung der Viscositätsbestimmungen für Säfte und Sirupe, welche ihren Zucker durch Krystallisation abgeben sollen. Wo heutzutage die Erfinder bemüht sind, sämtlichen ausbringbaren Zucker als Erstprodukt zu gewinnen, mufs man sich befleifsigen, Füllmassen von möglichst niedriger Viscosität herzustellen. Nur unter dieser Bedingung wird das Ziel: „Erstprodukt u. Melasse" erreicht werden. Vf. erläutert sodann das Prinzip, welches den einzelnen bestehenden Viscosimetern zu grunde liegt, und beschreibt sodann die einzelnen Apparate von Engler, Fischer, Thörner, Reischauer, Auberg, Grobert-Démichel. Besonders eingehend wird das Viscosimeter von Lallement behandelt.

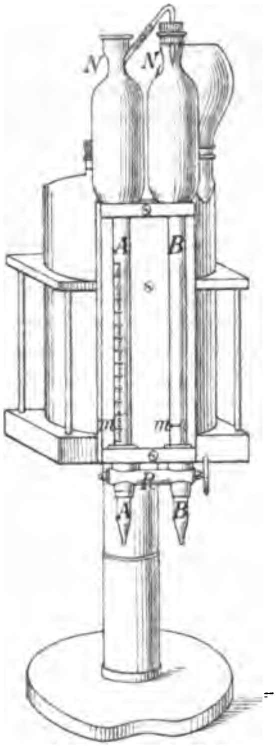


Fig. 96.

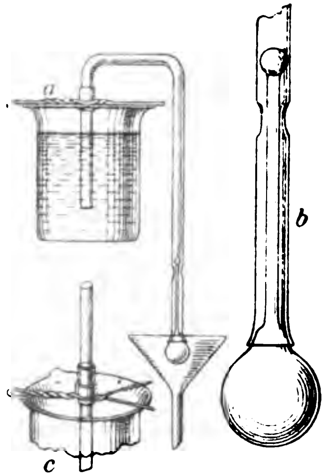


Fig. 97.

Der in Fig. 96 abgebildete App. besteht im wesentlichen aus zwei gleichen Röhren *A* und *B*, welche genau kalibriert sind, sich nach oben erweitern u. über diese Erweiterungen je einen mit eingeätzten Marken *N* u. N_1 versehenen engen Hals haben. Unten endigen die Röhren in einem beiden gemeinschaftlichen Hahn *R* aus Metall, welcher durch einen einzigen Griff geöffnet wird. Dieser Hahn trägt zwei Schraubengewinde, an welche man zwei kleine silberne Ausflufsröhrchen von $^1/_2$ mm Durchmesser anschrauben kann. Um den App. zu graduieren, bringt man auf einer der beiden Röhren (z. B. *A*), ungefähr 10 cm oberhalb des Hahnes, eine Marke *m* an, welche den Nullpunkt des App. bezeichnet. Man füllt sodann beide Röhren mit W. von gleicher Temperatur bis genau an die oberen Marken, öffnet den doppelten Hahn, läfst das W. ausfliefsen, bis in *A* der Nullpunkt *m* erreicht ist, und bezeichnet in *B* den erhaltenen Nullpunkt m_1. Man teilt die Skala in mm oder $^1/_{10}$ ccm. Will man

die Viscosität einer Zuckerlsg. oder einer anderen Fl. bestimmen, so füllt man *B* mit dest. W., *A* mit der zu untersuchenden Fl. und wartet Temperaturgleichheit ab. Sodann stellt man in beiden Röhren genau bis zur Marke ein, öffnet den Hahn und schliefst ihn sofort wieder, sobald das Niveau in *B* am Nullpunkt angelangt ist. Man liest nun direkt in Millimetern die Höhe der ausgelaufenen Fl. oder diejenige der noch in der Röhre befindlichen, vom Nullpunkt an gerechnet, ab. *H* sei die Höhe der ausgeflossenen Wassersäule, *H—e* die Höhe der ausgeflossenen Saftsäule. Die Fl. brauchte, um *H—e* zu durchlaufen, 1 Sekunde; für *H* möge sie t_1 gebrauchen.

$$\frac{t_1}{t} = \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{H-e}}.$$

$\frac{t_1}{t}$ ist die relative Viscosität *x*. Aus einer aufzustellenden Tabelle kann man die Viscosität unmittelbar ablesen. (Bulletin de l'Association des Chimistes **1897**. 948; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 926—35. Vortrag, gehalten auf der „Assemblée générale de Compiègne".) HAEFCKE.

Augustus E. Knorr, *Einige neue Formen von Apparaten*. 1. *Automatischer Filtrierheber*. Der App. beruht auf dem Prinzip der MARIOTTE'schen Flasche. Der Heber (Fig. 97 *a* S. 1091) ist mittels Drahtschlinge verstellbar mit dem die zu filtrierende Lsg. enthaltendem Gefäfs verbunden; das längere Ende ist unten etwas ausgeweitet (Fig. 97 *b*) und nimmt ein Ventil auf, dessen Konstruktion aus der Skizze ohne weiteres ersichtlich ist. Ist in dem Trichter Fl., so schwimmt die Ventilkugel auf dieser und verhindert den Zuflufs von Fl. durch den Heber, ist die Fl. im Trichter abgelaufen, so öffnet sich das Ventil etc. Fig. 97 *c* illustriert die Drahtschlinge mit Kautschukführung für den kurzen Heberschenkel. Mit diesem App. kann man automatisch grofse Mengen von Fll. durch kleine Filter filtrieren, nach Bedarf unter Mitwirkung der Saugpumpe.

2. *Neue Form von Gasentwickler*. Ein $CaCl_2$-Turm wird mit FeS, Zn, $CaCO_3$ od. dgl. in festen Stücken gefüllt u. mittels Kugeltrichters der Säurezuflufs geregelt. Neu ist an dem App. nur ein Heberrohr in U-Form, das mit dem unteren Tubus des Turmes verbunden ist, die verbrauchte S. abzieht u. bei genügender Länge (zur Überwindung des Druckes der Fl. in irgend einem Fällungsgefäfs) einen vollkommenen hydraulischen Gasabschlufs bildet. Beim Arbeiten im gröfseren Mafsstabe dient als Gasentwicklungsgefäfs ein grofser Perkolator, dessen unteres Ende in einen Trockenturm mit seitlich unten verbundenen Steigheberrohr eingeführt ist. Der grofse App. mit entsprechendem Säurebehälter empfiehlt sich für viel beschäftigte analytische Laboratorien, zumal bei H_2S. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 817—20. Okt. [23/8.].) HEFELMANN.

Anorganische Chemie.

Edward Keller, *Über Selen und Tellur*. Bei der Analyse des westamerikan. Rohkupfers mufs auch auf Se und Te Rücksicht genommen werden, worauf zuerst LEHMANN, MAGER u. JOHNS (Amer. Chem. J. **1885**. Juli) hingewiesen haben. P, As, Sb, Sn, Se und Te werden zusammen durch $Fe(OH)_3$ aus der ammoniakalischen Cu-Lsg. gefällt. Man l. 5—100 g des Rohkupfers in HNO_3, fügt genügend NH_3 hinzu, um alles Cu in Lsg. zu halten. Die selbstverständliche Voraussetzung ist hierbei, dafs, namentlich mit Rücksicht auf das Se, ein genügender Überschufs an $Fe(OH)_3$ zugegen ist. Zur gemeinsamen Abscheidung von Se und Te aus dem $Fe(OH)_3$-Nd. eignet sich am besten SO_2 in Ggw. von 30—40% einer HCl von D. 1,175, wenn nicht das eine oder das andere Element ganz oder zum Teil gel. bleiben soll. Aus

schwach saurer Lsg. gefällt, sind die Ndd. voluminös. Te wird durch $FeSO_4$ nicht gefällt, Se dagegen vollständig und schnell in stark salzsaurer Lsg. Bei diesem Trennungsverf. stören in praxi nur Au u. Ag; Au wird zuvor durch Oxals., Ag wie üblich durch HCl beseitigt. Man kann auch Au und Se zusammen durch $FeSO_4$ fällen, den Nd. wägen, dann Se durch HNO_3 herauslösen, das zurückbleibende Au wägen und Se aus der Differenz ermitteln. Schon CROOKES zeigte, daſs Se nicht aus seinen Verbb. mit Metallen, deren Sulfide in $(NH_4)SH$ unl. sind, etwa dadurch getrennt werden kann, daſs man das Se durch dieses Mittel auflöse. Die unl. Metallsulfide sind fast stets mit Metallseleniden gemischt. Unter bestimmten Verhältnissen gelingt es zwar nach Vf.'s Verss., z. B. einen Cu-Nd. zu erhalten, bei dem auf 1 CuSe fast genau 2 CuS kommen, allein solche Ergebnisse sprechen noch nicht für die Möglichkeit einer genauen analytischen Bestimmung. Wahrscheinlich verlaufen die Rkk. wie folgt:

$$\text{I.}\quad SeO_2 + 2H_2S = SeS_2 + 2H_2O.$$
$$\text{II.}\quad 3CuCl_2 + SeS_2 + 3H_2S = 2CuS + CuSe + 6HCl + 3S.$$

Diese Frage bleibt näherer Unters. vorbehalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 771—78. Okt. [Juli.] Baltimore. Copper Works.) HEFELMANN.

M. Dennstedt und **W. Göhlich**, *Eine einfache Art der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.* Um die Möglichkeit, daſs Argon dreiatomiger N sei (DENNSTEDT, Chem.-Ztg. **19**. 2164; C. **96**. I. 191), experimentell zu prüfen, wurde Stickstoffwasserstoffs. im CO_2-Strome mit verd. Permanganatlsg. bei Ggw. von freier H_2SO_4 oxydiert, da es denkbar war, daſs bei vorsichtiger Oxydation das H-Atom entfernt, die ringförmige B. der 3 N-Atome jedoch erhalten bleiben könnte. Der Vers. hat diese Annahme nicht bestätigt. — Die Stickstoffwasserstoffs. läſst sich nach folg. Verf. leicht u. rasch darstellen. Stark gekühlte Lsgg. von Hydrazinbisulfat (5 g) u. KNO_2 (3,3 g in 200 ccm W.) werden gemischt, wobei lebhafte Gasentw. erfolgt. Ist letztere beendet, so wird die zurückbleibende Fl. dest., wobei erhebliche Mengen verd. N_3H übergehen, welche sich durch wiederholte Dest. leicht konz. lassen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, so viel H_2SO_4 oder $KHSO_4$ zuzusetzen, als zur Neutralisierung des im technischen KNO_2 stets vorhandenen freien Alkalis und zur Entw. der salpetrigen S. notwendig ist. Die Rk. dürfte so nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2N_3H + 8H_2O + 6KHSO_4 + 2O + 2N + 2N_2O.$$

Da die Ausbeute an N_3H nur 20% der Theorie beträgt, und dagegen die Menge des entw. N viel gröſser ist, als nach obiger Gleichung, so finden bei der Darst. Nebenrkk. statt, welche durch den oxydierenden Einfluſs des O auf die N_3H ihre Erklärung finden. — Die Vff. geben eine Erklärung des Vorgangs der Rk., wobei die Entstehung hypothetischer Zwischenprodd. angenommen wird, und fügen erläuternde Konstitutionsformeln bei. (Chem.-Ztg. **21**. 876—77. 20/10. Hamburg, chem. Staatslabor.) v. SODEN.

A. Angeli, *Über die Nitrohydroxylaminsäure.* Die *Nitrohydroxylaminsäure* ist identisch mit dem vom Vf. früher beschriebenen *Nitrohydroxylamin*, soll indessen wegen der an ihr beobachteten Eigenschaften mit dem neuen Namen benannt werden. Die Nitrohydroxylamins. fungiert in der That wie eine zweibasische S. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daſs man die Salze dieser S. statt mit Natrium- oder Kaliumalkoholat auch mit alkoh. NaOH oder KOH darstellen kann; im übrigen decken sich die Experimente dieser Arbeit mit dem früher (Chem.-Ztg. **20**. 176; C. **96**. I. 799; ferner Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. 120; C. **96**. I. 843; endlich

Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1884; C. **96**. II. 484) Gesagten. An der Hand der bisher beobachteten Thatsachen diskutiert Vf. die Formel der Nitrohydroxylamins. und kommt zu der Ansicht, dafs dieser S. auch die Formel $ON\cdot N<^{OH}_{OH}$ zuerteilt werden könne, dafs dieselbe also das Nitrosamin eines hypothetischen Hydrates der untersalpetrigen Säure $HN<^{OH}_{OH}$ sein könne. In Analogie zur Kohlens. und zur schwefligen S. würde die Nitrohydroxylamins. unter Abspaltung von W. zerfallen:

$$OC\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad OS\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad ON\cdot N\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Dieser Zerfall entspricht dem thatsächlich beobachteten:

$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$$

recht gut. Wäre die Nitrohydroxylaminsäure nach der früher aufgestellten Formel HO·N · NOH konstituiert, so sollte sie nach Ansicht des Vf.'s in Analogie zur

untersalpetrigen Säure, HON : NOH, beständiger sein. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 357 bis 367. 31/10.) FROMM.

H. Wilde, *Über die Atomgewichte von Argon und Helium*. Nach den Unterss. von BERTHELOT und anderen verhält sich Argon zum N wie Ozon zum O mit dem fundamentalen Unterschied, dafs Argon und N nicht ineinander umwandelbar sind. Vf. hat daher einige Verss. angestellt, um die Spektren von Argon und N ineinander umzuwandeln. Bei 1 mm Druck getrockneter und auf —76° (Kohlens. + Ä.) abgekühlter, atmosphärischer N wurde 8 Stdn. der elektrischen Entladung ausgesetzt, eine Änderung des Spektrums des N fand nicht statt. Dasselbe negative Resultat wurde beim Durchschlagen (18 Stdn. lang) von starken Induktionsfunken bei einem Druck von 20 Atmosphären durch N erreicht. Auch fand keine Änderung des Argonspektrums statt, als das Gas bei —76° C und bei 3 mm Druck oder bei Atmosphärendruck der Einw. des elektrischen Funkens ausgesetzt wurde. Diese Verss. sollen noch bei höheren Drucken wiederholt werden. — In Anbetracht der Zweifel, welche über die elementare Natur des Argons geäufsert wurden, hat Vf. gezögert, dem Argon eine Stelle in der von ihm nach den multiplen Proportionen der Atomgewichte angeordneten Tafeln der Elemente (Manchester Memoirs 1878, 1886, 1895) anzuweisen. Da aber bis jetzt alle Verss. zur Umwandlung von Argon und N ineinander fehlgeschlagen sind, mufs Argon als Element betrachtet werden. Der N ist in der Tafel des Vf.'s das erste Glied der Reihe H × 7 n, nämlich 2 H × 7. Das Argon mufs also die Stelle eines zweiten Gliedes der Reihe annehmen: 3 H × 7 mit dem Atomgewicht 21, zwischen N und Si. Die grofse Trägheit der Argons gegen chemische Rkk. ist derjenigen anderer Glieder derselben Reihe analog.

Die Einreihung des *Heliums* in das periodische System gelingt ebensowenig wie die des Argons. Nach neueren Unterss. ist die erste Ansicht, dafs Helium ein Gemenge sei, nicht richtig. Da die Atomgewichte der Elementargase bei gewöhnlicher Temperatur durch dieselben Zahlen ausgedrückt werden, wie ihre spezifische Schwere, so wird das Atomgewicht des Heliums gleich 2 sein, und das Helium ist mit dem Typus H × 2 an der Spitze der zweiten Reihe der Tafel des Vf.'s identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 649—51. [2/11*.].) HESSE.

Dupouy, *Oxydierende Eigenschaften der Tierkohle* zeigen sich sehr auffällig in Guajaktinktur durch Erzeugung derselben blauen Färbung, welche sich auch durch Mangan- oder Bleisuperoxyd hervorbringen läfst. Die Wirkung ist stärker wie die des Ozons. Holzkohle ist wirkungslos. (Répert. de Pharm. **1897**. 396.; Pharm. Centr.-H. **38**. 705. 21/10.) v. SODEN.

W. Carleton Williams, *Die Verteilung der Kohlensäure in der Luft.* Es wurde die Luft einer Vorstadt von Sheffield, 1½ englische Meilen vom Mittelpunkte der Stadt entfernt, unters. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Zahl der Versuche	Durchschnitt	Minimum	Maximum
Vorstadt	142	3,26	2,16	5,14
Nebel	7	3,94	—	—
Kein Nebel	135	3,24	—	—
Schnee	32	3,58	—	—
Kein Schnee	110	3,24	—	—
Regen	—	3,12	—	—
Schönes Wetter . . .	—	3,14	—	—
Mittelpunkt der Stadt	21	3,85	2,80	6,22

Schnee und Nebel bewirken grofse Zunahme der Kohlensäure. Regen ist ohne wesentlichen Einflufs. Die Beobachtungen erfolgten von Dezember bis April. Die Kohlens. hat ein Maximum im Januar (3,65) und fällt bei steigender Temperatur. Weitere Verss. wurden über die Verteilung der Kohlens. in Schul-, Schlaf- u. Wohnzimmern in verschiedenen Höhen vom Fufsboden angestellt. Zimmer von 26—31 Fufs Höhe enthalten unter der Decke weniger Kohlens. als am Fufsboden. Dagegen ist in den Zimmern von 9½—16 Fufs Höhe die Luft 2 Fufs unter der Decke weit kohlensäurereicher als die Luft 2 Fufs hoch über dem Fufsboden. Am Tage beträgt die mittlere Differenz 1,7 Vol. in 10000 Tln., in der Nacht 3,7. Die höchsten Zahlen waren 16,66 Tle. in 10000 Tln. (Chem. News **76**. 209. 29/10.) Bodländer.

H. Moissan und **P. Williams**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften von Calcium-, Strontium- und Bariumborid.* Die frühere Untersuchung (Ann. chim. Phys. [7] **9**. 264) wurde auf die Erdalkalimetalle ausgedehnt, um zu erkennen, ob die Eigenschaften der Boride denjenigen der Erdalkalicarbide analog sind. — *Darstellung des Calciumborids.* Ein inniges Gemenge von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und dann 7 Minuten lang in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen (900 Amp. u. 45 V.) erhitzt. Die Dauer und Regelmäfsigkeit des Erhitzens ist auf die Ausbeute an Calciumborid von grofsem Einflufs. Die erhaltene homogene M., welche einen metallglänzenden, kryst. Bruch zeigt, wird nach dem Zerstofsen mit verd. HCl behandelt, wobei ein unangenehm riechendes Gasgemenge, welches H, Acetylen, Methan und Borwasserstoff enthält, sich entwickelt. Der Rückstand wird dann mit sd. konz. HCl behandelt und mit W. gewaschen. Die dann erhaltene M. besteht zum gröfsten Teil aus kryst. Calciumborid, welches durch eine geringe Menge einer organischen Substanz verunreinigt ist, welche zum gröfsten Teil abgeschlämmt werden kann. Der dann verbleibende Rückstand wird mit Ä. u. Toluol gewaschen, wodurch eine andere organische Substanz, eine harzige, braune M. entfernt wird. Dieselbe färbt den Ä. u. das Toluol sehr stark, giebt bei Einw. von rauch. HNO_3 eine gelbe Verb., l. in Ä., welche eingehender untersucht werden soll. Das Calciumborid wird dann mit HF behandelt, mit W., A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet.

Das so erhaltene Krystallpulver enthält noch etwas Graphit und Borkohlenstoff. Das *Calciumborid*, $CaBo_6$, ist ein glänzendes, schwarzes Pulver, welches u. Mkr. als aus kubischen, gelben, durchsichtigen Krystallen bestehend erscheint, D_{15}. 2,33, ritzt Bergkrystall und Rubin, schm. beim Erhitzen im elektr. Ofen zu einer homogenen M. mit krystallinischem Bruch. Beim Erhitzen im H-Strom auf Rotglut wird das Calciumborid nicht verändert, Fluor greift es in der Kälte, Cl bei Rotglut an, an

der Luft erhitzt, verbrennt es erst bei Rotglut, Schwefeldampf wirkt unter denselben Bedingungen ein. Auf W. ist das Calciumborid bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw., auch beim Erhitzen mit W. auf 250° unter Druck findet keine Einw. statt, um eine Entw. von H zu bewirken, mufs man Calciumborid mit W. auf ca. 1000° erhitzen. Das geschmolzene Calciumborid wird vom W. unter B. von H ohne B. von Acetylen angegriffen. Es scheint also ein an Bor weniger reiches, durch W. zersetzliches Calciumborid zu existieren. Gasförmige Wasserstoffsäuren wirken bei dunkler Rotglut ein, verd. u. konz. HNO_3 greift Calciumborid energisch an. Oxydationsmittel, wie Bleioxyd oder Kaliumnitrat, wirken bei Rotglut heftig ein, Bromw. zers. es langsam, geschmolzenes Kaliumcarbonat, Disulfat und KOH dagegen sehr energisch.

Strontiumborid, $SrBo_6$, wird in gleicher Weise aus einem Gemenge von Strontiumborat, Al und Kohle gewonnen, schwarzes Krystallpulver, D_{15}. 3,28, ritzt Bergkrystall leicht. Die chemischen Eigenschaften sind denen des Calciumborids analog, nur wirkt Fluor nicht in der Kälte ein, man mufs erhitzen, um die Rk. einzuleiten.

Bariumborid, $BaBo_6$. Die Darst. erfolgt auf gleichem Wege in leichterer Weise. Die Ausbeuten sind gröfser, die Reinigung ist wegen des hohen D. leichter. Das Bariumborid bildet kleine, regelmäfsige Krystalle, D_{15}. 4,36, es ist sehr hart, ritzt Bergkrystall und Rubin, ist aber auf Diamant ohne Einw. Die chemischen Eigenschaften sind dieselben wie die des Calcium- und Strontiumborids. — Die Erdalkaliboride sind in ihrer Zus. und in ihren Eigenschaften mit den Erdalkalicarbiden und -siliciden also nicht vergleichbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 629—34. [2/11*.].)

HESSE.

T. H. Norton und **D. M. Roth**, *Über die Existenz der Orthokieselsäure.* Die Orthokiesels., H_4SiO_4, wurde wie folgt dargestellt: SiF_4 wurde in W. geleitet, die ausfallende gelatinöse M. auf ein Koliertuch gegeben, mit W. gewaschen u. ablaufen gelassen. Das W. wurde dann durch Waschen mit absolutem A. oder Bzn. entfernt. Darauf wurde die S. in Prefstüchern mit dicken Lagen Filtrierpapier umgeben und stark geprefst und nach Wiederholung der Operation der Prefskuchen in gewöhnliches graues Filtrierpapier eingewickelt. Man erkennt dann beim Zerkleinern des Prefskuchens, ob derselbe trocken ist. Die so erhaltene Orthokiesels. stellt eine amorphe, weifse, sich vollkommen trocken anfühlende M. dar, die sich in verschlossenen Gefäfsen beliebig lange unzers. asservieren läfst; beim Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit absol. A. verliert sie W. Der theoretische H_2O-Verlust von 37,5% wurde bei den Verss. Vfs. annähernd gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 832—35. Okt. [27/8.] Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

Lord Rayleigh, *Über die Beeinflussung der Zähigkeit von Wasserstoff durch Feuchtigkeit.* CROOKES hat angegeben (1889), dafs minimale Spuren von Feuchtigkeit das Verhältnis der Zähigkeit des Wasserstoffes zu der der Luft von 0,4439 auf 0,508 erhöhen. Der Vf. stellte Bestimmungen der Zähigkeit des Wasserstoffes nach der Schwingungsmethode an. Mit Feuchtigkeit gesättigter Wasserstoff hatte eine nur um 10% höhere Zähigkeit, als ganz trockener Wasserstoff, der durch Phosphorsäureanhydrid von Wasserdampf befreit war. Wurde an Stelle von Phosphorsäureanhydrid ein Gemisch von Ätznatron und Schwefel verwandt, so waren die Zahlen dieselben. Der Schwefel diente zur Entfernung des Quecksilberdampfes. Es ist kaum anzunehmen, dafs absolut trockener Wasserstoff eine geringere Zähigkeit besitzt, als der durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete. Der vom Vf. ermittelte Wert für das Verhältnis der Zähigkeiten vom Wasserstoff zu Luft ist 0,0600 : 0,1120 = 0,536. Er ist also sehr viel gröfser als der von STOKES aus den Versuchen von CROOKES berechnete Wert 0,500. Eine Erklärung für den Unterschied vermag der Vf. nicht zu geben. Für directe Vergleichungen müfste ein App. gewählt werden, in welchem die schwingende

Platte von der ruhenden durch eine ziemlich dünne Schicht des Gases getrennt ist. (Proc. Royal Soc. London. **62**. 112—16. 29/10.) Bodländer.

Angelo Angeli, *Über einige explosive Gemische*. Im Anschluſs an frühere Unterss. hat Vf. festgestellt, daſs das von K. A. Hofmann beschriebene Doppelsalz $KNO_2 \cdot KCN$ sich bez. seiner explosiven Eigenschaften wie die früher studierten Gemische von Natriumsulfocyanat u. Natriumnitrat, bez. -nitrit verhält. Eine Mischung von Kaliumnitrit und Ferricyankalium detoniert beim Erwärmen mit groſser Heftigkeit; doch verliert sie diese Eigenschaft in dem Maſse, als sich das Nitrit auf Kosten des Ferricyankaliums zu Nitrat oxydirt. — Viel kräftiger als solche mit Nitraten u. Nitriten hergestellte Mischungen explodieren mit *Natriumnitrohydroxylamin* dargestellte Gemische; so die Mischung dieses Salzes mit Schwefel und Kohle und mit rotem Phosphor, welch' letztere durch Schlag mit groſser Heftigkeit explodiert. Diese energischen Wirkungen sind durch den hohen Stickstoffgehalt des Nitrohydroxylamins zu erklären. (Chem.-Ztg. **21**. 893—94. 27/10.) Meyer.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. VI.* (s. S. 932.) *Der Einfluſs des Wasserdampfes auf den Brennprozeſs, das Brennen von Kalkhydrat im Wasserdampf.* Nach eingehender Besprechung der einschlägigen Litteratur, namentlich einer Arbeit von H. Rose: „Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten des W. gegen Kohlens. in kohlensauren Salzen", beschreibt Vf. seine Verss., welche er in einem eigens konstruierten Ofen mit stark überhitztem Wasserdampf anstellte. Vollständiges Brennen von Kalk gelingt nach diesen Verss., wenn überhitzter Wasserdampf über das Material streift, schon etwa 200° niedriger als an der Luft. Verss. mit unreinem Nettlinger Kalkstein ergaben, daſs der Wasserdampf auf den Verlauf des Brennprozesses einen ungünstigen Einfluſs ausübte. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 881—91. Berlin.) Haefcke.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. VII. Das Verhalten von kohlensaurem Baryt, Strontian und Alkalicarbonaten gegen Wasserdampf.* Nach Erläuterung der einschlägigen Litteratur bespricht Vf. den experimentellen Teil in dem Sinne, daſs seine mit dem vorerwähnten Ofen angestellten Verss. ergaben, daſs der günstige Einfluſs von W. bezüglich der B. von Oxyden aus den Carbonaten sich nicht auf $CaCO_3$ beschränkt, sondern ein allgemeiner darauf beruhender ist, daſs die M. des W. bei ungefähr 800° die CO_2 aus allen ihren Verbb. auszutreiben vermag. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 891—93. Berlin.) Haefcke.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. VIII. Das Verhalten von Calciumoxyd gegen Kohlensäure, sowie das Brennen von Kalk im Kohlensäurestrom. — IX. Der Einfluſs von Kohle, Koks und Sägemehl auf den Brennprozeſs des kohlensauren Kalkes.* Die zu VIII. gehörigen Unterss. sind bereits früher (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 820; C. **97**. II. 932) erledigt. — Zu IX. stellte Vf. folgende Unters. an. Es wurde präzipitierter kohlensaurer Kalk mit Kokspulver, sowie mit Sägemehl in verschiedenen Prozentsätzen innigst gemischt, gepreſst u. im Muffelofen gebrannt. Der Kokszuschlag hatte gar keinen Einfluſs auf die Brenntemperatur. Der Sägemehlzuschlag hatte allerdings anscheinend einen geringen Einfluſs. Derselbe war jedoch zu klein, um irgend eine Bedeutung für die Praxis zu haben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 893—95. Berlin.) Haefcke.

A. Herzfeld, *Zur Kenntnis des Ätzkalkes, sowie einiger seiner Verbindungen. X. Über wechselnde Ablöschtemperaturen von reinem gebrannten kohlensauren Kalk. — XI. Versuche zur Ermittelung der Ursachen des Totbrennens des Kalkes.* Die auf X. bezüglichen Mitteilungen sind bereits früher (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 820;

C. **97**. II. 932) gegeben worden. — Zu Kapitel XI giebt Vf. zunächst eine Litteraturübersicht betr. das Brennen u. Totbrennen von Kalkstein von 1823—1896. In dem sodann folgenden synthetisch-experimentellen Teil der Arbeit werden Brennverss. mitgeteilt, welche mit Mischungen von reinem Kalk mit jedem einzelnen der bei den Kalksteinen vorkommenden Beimengungen in wechselndem Verhältnis angestellt wurden. Es wurde die Ablöschtemperatur mit Hilfe eines besonderen Calorimeters bestimmt und die deutlicher hervortretenden chemischen und physikalischen, bez. hydraulischen Eigenschaften studiert. Die in 6 Tabellen zusammengestellten Resultate ergeben folgendes: Bei den in den Kalköfen herrschenden Temperaturen ist es fast ausschliefslich SiO_2, welche die Güte des gebrannten Materials beeinflufst. 6,27 % SiO_2 können schon in 2 Stunden ein Totbrennen des Kalkes verursachen. Al_2O_3, Fe, Mn allein treten mit CaO bei der genannten Temperatur in keine Rk.; sie beanspruchen vielmehr nur SiO_2, welche somit alsdann dem CaO nicht mehr zur Verfügung steht. Fe in Verb. mit Al und SiO_2 begünstigt das Aufschliefsen der Al_2O_3 und macht diese alsdann gegen CaO reaktionsfähiger. Bei Ggw. von Fe gewinnt also Al_2O_3 einen Einflufs auf das Totbrennen, der ihr bei Abwesenheit von Fe nicht zukommt. Gehalt an S im Brennmaterial wie im Kalk wirkt immer schädlich auf die spätere Ablöschung wegen der Gipsbildung. Alkalien wirken durch Aufschliefsen der Beimengungen. Die Gröfse der Wirkung der genannten Beimengungen ist eine Funktion der Brenndauer, der Brenntemperatur wie auch der Struktur der Kalksteine. Die im letzten, dem analytisch-experimentellen Teil mitgeteilten Resultate betreffend das Brennen von 68 in deutschen Zuckerfabriken benutzten analysierten Kalksteinen bei wechselnden Temperaturen zeigen, dafs 900° für das Brennen unserer Kalksteine eine zu niedere Temperatur ist, 1030° aber in allen Fällen genügt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 895—920. Berlin.) Haefcke.

Tassilly, *Basische Magnesiumsalze.* Beim Eindampfen der Lsgg. von Magnesiumchlorid, -bromid und -jodid erhält man Gemenge des Halogensalzes und des Oxyds. Die Zus. des Endprod. hängt von der Menge der vorhandenen S. und des W. ab Der Gehalt an dem entstehenden Oxyd wächst vom Chlorid zum Jodid. Hieraus ergiebt es sich, dafs die Magnesiumsalze die Neigung haben, basische Salze zu bilden. In folgender Weise kann ein Oxybromid erhalten werden: Eine Lsg. von 145 g Magnesiumbromid in 300 g W. wird zum Sieden erhitzt und dann mit 5 g bei niedriger Temperatur calcinierter Magnesia versetzt und von neuem erhitzt. Die Magnesia l. sich allmählich auf, gegen Ende erhitzt man allmählich auf 150°, filtriert und bewahrt die Lsg. in gut verschlossenen Flaschen auf. Nach 14 Tagen scheiden sich kleine Krystalle von der Zus. $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 12H_2O$ aus, welche beim Erhitzen in CO_2-Strom auf 120° H_2O verlieren unter B. des Hydrats $MgBr_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$. Beide Oxybromide verändern sich leicht an der Luft unter Fixierung von CO_2, sie werden durch W. u. A. leicht zers. — Es gelang nicht, in ähnlicher Weise ein Oxyjodid darzustellen. Zwar löst eine wss. Jodmagnesiumlsg. eine gewisse Menge Magnesia auf, aber die so erhaltenen Lsgg. zers. unter B. von Jod. — Aus den vorstehenden Unterss. und aus denen anderer Forscher ergiebt sich, dafs zwischen Mg und Zn was die basischen Salze anbetrifft, eine Ähnlichkeit besteht. Beide Elemente bilden Salze, welche nicht einem bestimmten molekularen Typus entsprechen, wie er für eine Anzahl von Metallen, z. B. Ca, Ba und Cd besteht (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 605—7. [26/10*.]. Sorbonne. Labor. f. allgem. Chemie.) Hesse.

Organische Chemie.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluobromderivate mit C_2.* (II. Mittlg.) In einer früheren Mitteilung (Bull. Acad. roy. Belgique **33**. 439—74); veröffentlichte Vf. seine Unterss. über

die Fluorsubstitution im sym. Tetrabromäthan unter dem Einflufs eines Gemenges von Antimontrifluorid u. Brom, wobei bemerkt wurde, dafs das Tetrabromfluoräthan eine Fluorsubstitution erleiden könnte, welche zu einer neuen Reihe von Fluorbromderivaten führen würde. Hierüber berichtet nun Vf. — 200 g Tetrabromfluoräthan $CBr_2 \cdot CHBrF$ (Kp_{80}. 106°) wurden mit 34 g Antimontrifluorid und 20 g Brom in dem Platinapp. des Vfs. erhitzt (130°; 30 Std.), wobei resultierten: 1. *Tribromdifluoräthan*, $CBr_2F-CHBrF$ ($D^{17,5}$. 2,607 72; D^{20}. 2,602 77; Kp. 146°; farbl., am Licht etwas gelb werdende Fl. von angenehmem Geruch; Refraktionsindex 1,507 87 bei 17,5°; unl. in W.; an feuchter Luft sich trübend; nicht verbrennbar; greift Glas nicht an) als Hauptprod. und 2. in kleiner Menge *Trifluordibromäthan*, $CBrF_2-CHBrF$ oder CBr_2F-CHF_2 (Kp. 81,5°; farblose, ziemlich flüchtige Fl.; am Licht unverändert; Geruch ähnlich dem CCl_4). Hieraus ergiebt sich die Möglichkeit, zwei Atome Brom an demselben Kohlenstoffatom unter der Einw. eines Gemenges von Antimonfluorid und Brom durch Fluor zu ersetzen. — Tribromdifluoräthan giebt in alkoh. Lsg. in einer Kältemischung mit Zinkstaub unter starker Wärmeentw. einen sehr flüchtigen Körper, welcher bei —10° in einer alkoholhaltigen U-Röhre, resp. bei —25° aufgefangen wurde und *Difluorbromäthylen*, $CBrF=CHF$ (D^0. 1,843 37; Kp_{770}. 19,6°; farblose Fl., am Licht beständig, sehr beweglich, aufserordentlich flüchtig; Refraktionsindex bei 0° = 1,3846) ist. Dasselbe verbindet sich energisch mit Brom unter Regeneration von Tribromdifluoräthan, oxydiert sich langsam zu einer Fluors., welche an feuchter Luft Flufss. liefert. — Mit Natriumalkoholat giebt Tribromdifluoräthan unter sehr bemerkbarer Temperaturerhöhung *Difluordibromäthylen*, $CBrF=CBrF$ (D^{20}. 2,312 12; Kp_{771}. 70,5°; Refraktionsindex 1,453 45 bei 20°; farblose Fl. von unangenehmem Geruch; am Licht unverändert), das sich sehr leicht mit Sauerstoff unter starker Wärmeentw. zu dem *Fluorür des Dibromfluoracetyls* verbindet:

$$C_2Br_2F_2 + O = CBr_2F-CF=O.$$

Letzteres wird durch W. unter B. von Fluorwasserstoff in die *Dibromfluoressigsäure*, $CBr_2F \cdot COOH$ (fest) verwandelt.

Derivate der *Dibromfluoressigsäure*: 1. Natriumsalz, $CBr_2F \cdot CO_2Na$ (zerfliefslich; sll. in W.; ll. in A.). — 2. Bariumsalz, krystallinisch; zerfliefslich; l. in A.). — 3. *Amid*, (weifse Nadeln; wl. in W.; ll. in Ä.). — 4. *Äthyläther*, (Fl. von pfefferminzartigem Geruch), z. B. aus dem Dibromfluoracetyl mittels A. und W. — Das Difluordibromäthylen polymerisiert sich nicht, verbindet sich am besten in Chlf. augenblicklich mit Brom zu *Tetrabromdifluoräthan*, CBr_2F-CBr_2F (F. 62,5°; Kp_{758}. 186,5°; weifse, sehr flüchtige, krystallinische M. von sehr starkem Camphergeruch; ll. in A.; l. in Essigs.; bleibt ziemlich leicht im überschmolzenen Zustand). — Aus den Resultaten ergiebt sich noch Folgendes: Das das Brom substituierende Fluor erniedrigt stark den Kp., und zwar in verschiedener Weise, ob das Fluor das Brom in einer gesättigten oder ungesättigten Verb. ersetzt. Die Differenz zwischen den Erniedrigungen beträgt in letzterer Hinsicht ca. 10°; aufserdem ist der Wert der Erniedrigung in jeder Reihe konstant. Ferner erhöht in gewissen Fällen die Substitution des Wasserstoffs durch Fluor die Stabilität des Moleküls, so kann z. B. Tetrabromäthan bei gewöhnlichem Druck nicht destilliert werden, während Tetrabromfluoräthan hierbei nur gering zersetzt wird, und das Tetrabromdifluoräthan erst bei einer weit über dem Kp. liegenden Temperatur Zers. erleidet. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 307—326. Gand, Universität.) Wachter.

Louis Henry, *Über nitrierte Alkohole.* In Verfolgung der Synthese von Nitroalkoholen (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **29**. 834; C. **95**. II. 525; **97**. II. 337) durch Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit den Nitroparaffinen, welche die Systeme H_3C-NO_2, H_2C-NO_2 u. $HC-NO_2$ enthalten, versuchte Vf. zur Synthese

des Glycerins mit Hilfe des Trimethylenmononitroglykols (I.) zu gelangen, welcher Körper durch zweifache Kondensation von $H_2C{=}O$ u. $H_3C{-}NO_2$ resultieren mufste. Da nun aber die Kondensation eine dreifache, d. h. immer eine vollständige ist, so wurde die Kondensationfähigkeit des Nitromethans dadurch vermindert, dafs in demselben H durch Br ersetzt wurde. In der That lieferte nun das Monobromnitromethan, $H_2CBr{-}NO_2$, durch Kondensation mit Methanal, $H_2C{=}O$, das *Trimethylenbromonitroglykol* (II.) (F. 107°; grofse, farblose Krystalle; l. in W.), welches Vf. durch Reduktion mittels Wasserstoff in das Trimethylenmonoamidoglykol (III.) und dieses in das Glycerin (IV.) überzuführen gedenkt.

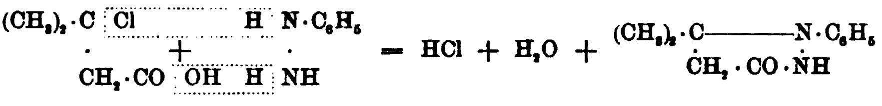
I.	II.	III.	IV.
$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$
$HC{\cdot}NO_2$	$C<^{Br}_{NO_2}$	$HC{\cdot}NH_2$	$HC{\cdot}OH$
$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$	$H_2C{\cdot}OH$

Ferner teilt Vf. vorläufig mit, dafs durch Einw. von reinem Monojodhydrin auf $AgNO_2$ *Nitroethanol*, $HO{\cdot}CH_2{-}CH_2{\cdot}NO_2$ (D^{15}. 1,270; Kp_{32}. 119—120°; farblose Fl. von stechendem Geruch u. Geschmack; l. in W.), resultiert, welches V. MEYER und R. DEMUTH (LIEBIG's Ann. **256**. 28; C. **90**. I. 635) nicht als solches und nicht in reinem Zustande erhalten konnten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 250—52. 20/10. [Sept.] Louvain.) WACHTER.

Rudolf Hutzler u. Victor Meyer, *Untersuchungen über die Frage der Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure.* ERLENMEYER sen. hatte (LIEBIG's Ann. **181**. 126; C. **76**. 436) berichtet, dafs eine Röhre, in welcher er eine gesättigte Lsg. von buttersäure Ca aufbewahrte und die jedes Jahr in seiner Vorlesung einmal auf 100° erwärmt wurde, um die Abscheidung des Salzes aus der erhitzten Lsg. zu demonstrieren, diese Erscheinung nach mehreren Jahren nicht mehr zeigte; zur Erklärung des Vorganges nahm er an, dafs etwa $^1/_{12}$—$^1/_{10}$ der Substanz in das auch in h. W. ll. isobuttersaure Salz übergegangen war, und dafs die Ggw. des letzteren das Auskrystallisieren des normalen Butyrats verhindere. — Zur Aufklärung dieser sehr interessanten Erscheinung haben die Vff. nun in einer sterilisierten Glasröhre eine gesättigte Lsg. von reinem butters. Ca lange Zeit ununterbrochen auf 100° erwärmt; nach 6 Monaten enthält die anfangs bei 100° mit einem dicken Krystallbrei erfüllte Röhre eine vollkommen klare Fl. — Diese, der Beobachtung von ERLENMEYER entsprechende Thatsache erklärt sich aber nicht durch die Umlagerung der normalen in Isobutters., sondern höchst wahrscheinlich durch die B. von *Kaliumbutyrat*, da die konz. Calciumbutyratlsg. das Glas, unter Herausnahme von Alkali, stark angegriffen hatte; doch sollen die Verss. noch in einer Pt-Röhre wiederholt werden. — Der *Nachweis* kleiner Mengen *von Isobuttersäure neben normaler Buttersäure* gelingt nicht durch die fraktionierte Krystallisation der Ca-Salze aus W., wohl aber nach der Methode von RICH. MEYER (LIEBIG's Ann. **219**. 240; C. **83**. 755) unter Anwendung von $KMnO_4$, welches Normalbutters. nahezu vollständig zu CO_2 u. geringen Mengen flüchtiger Fettss. verbrennt, Isobutters. dagegen in alkal. Lsg. in die leicht zu erkennende *Acetonsäure*, $(CH_3)_2{\cdot}C(OH){\cdot}COOH$, überführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2519—29. 8/11. [28/10.] Universitäts-Laborat. Heidelberg.) STELZNER.

C. Montemartini, *Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure.* Wird Isovalerians. mit Chlor bei 90° im direkten Sonnenlichte so lange behandelt, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von 1 Atom Chlor entspricht, so wird analog wie bei der Isobutters. der tertiäre Wasserstoff ersetzt, also *β-Chlorisovaleriansäure* gebildet. Durch die vorliegende Arbeit wird der Stellungsnachweis für das Chlor in der neuen

Verb. geführt. Da die Chlorisovalerians. nicht direkt destilliert werden kann, wird sie mittels A. und HCl in ihren Äthylester verwandelt, welcher Kp_{30}. 95—105°, Kp_{30}. 101—103°, Kp. 184—190° zeigt und bei unvermindertem Drucke nicht ohne Zers. destilliert. Neben dem monochlorierten Ester enthält das Reaktionsprod. noch nicht chlorierten und dichlorierten Ester. Verss., den monochlorierten Ester mit KCN oder AgCN umzusetzen, verlaufen negativ ebenso solche mit Diäthylamin. Mit NaOH und AgOH entstehen Gemenge von Verbb. ebenso mit Malonsäureester u. Natriumalkoholat. Der einzige Weg, der sich als brauchbar für die Konstitutionsbestimmung erwiesen hat, führt über das Phenylhydrazin. Phenylhydrazin reagiert langsam mit dem Chlorvaleriansäureäthylester, besser mit der freien rohen Chlorisovalerians. Die Rk. mit der S. verläuft nach der Gleichung:

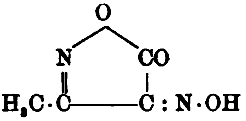


unter Abspaltung von HCl und H_2O und B. von *Phenyldimethylpyrazolidon*, Nadeln aus W., F. 109—110°, beständig gegen NaOH und HCl. Vf. schreibt dem neuen Phenyldimethylpyrazolidon die in obiger Gleichung gegebene Konstitution zu, da es verschieden ist von dem Phenyldimethylpyrazolidon, $(CH_3)_2\cdot CH \cdot NH$ / $CH_2\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5$, F. 74,5—75°, welches PRENTICE aus Dimethylakryls. und Phenylhydrazin erhalten hat. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 368—74. 31/10. [23/7.] Rom. Univ.-Inst. f. pharm. Ch.) FROMM.

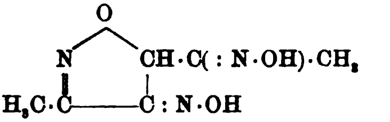
Giulio Fileti, *Derivate der Behensäure.* Die früher von FILETI und PONZIO gegebene Vorschrift zur Darst. von Behens. aus Erucas. wird dahin berichtigt, daſs die letztere S. nicht mit dem dreifachen, sondern nur mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht an Phosphortrijodid behandelt werden soll. Werden 5 g Behens. mit 0,3 g Phosphor und 8 g Brom auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entw. behandelt, so erhält man *α-Brombehensäure*, $C_{22}H_{43}BrO_2$, F. 70°, aus A., deren Äthylester, mittels A. und HCl dargestellt, aus A. krystallisiert und bei 49—51° schmilzt. Erwärmt man Brombehens. mit 50%iger wässeriger KOH unter Rückfluſs auf 130°, so erhält man *α-Oxybehensäure*, $C_{22}H_{44}O_3$, swl. in nichtsiedendem, ll. in hochsiedendem PAe., F. 96—97°, deren Äthylester, mittels A. u. HCl dargestellt, bei 70—71° schm. Wird dagegen statt der wss. alkoholische KOH bei dieser Rk. verwendet, so entsteht neben wenig der Oxys. als Hauptprod. *α-Äthoxybehensäure*, $C_{24}H_{48}O_3$, F. ca. 60°. Durch Kochen der Brombehens. in alkoh. Lsg. mit KCN unter Rückfluſs entsteht *α-Cyanobehensäure*, weiſs, F. 87—89°, Krystalle aus A., welche sich bei 180° unter Gasentw. zers. u. durch Kochen mit alkoh. KOH unter Rückfluſs zu *Eikosylmalonsäure*, $C_{23}H_{44}O_4$, Krystalle aus A., F. 119—120°, verseift wird. Bei 150° entwickelt die Eicosylmalons. CO_2 u. verwandelt sich in eine Verb., F. 83°, höchst wahrscheinlich Behensäure. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 298—302. 31/10. [23/7.] Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

M. Z. Jovitschitsch, *Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Isonitrosoacetessigester und salzsaurem Hydroxylamin.* Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat

I.



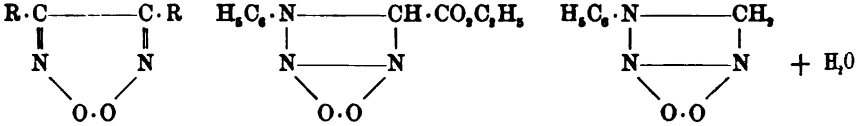
II.



auf Isonitrosoacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht kein Diisonitrosobuttersäureester, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$; wohl aber liefs sich aus den Mutterlaugen des bei dieser Rk. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2675; C. **95**. II. 1122) vom Vf. isolierten *1-Methyl-2,1-oximido-3,1-isoxazolons* (I.), das kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1287; C. **97**. II. 108) von Scholl charakterisierte *1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim* (II.) durch Na_2CO_3 abscheiden, dessen B. auf intermediäre Entstehung von Isonitrosoaceton zurückzuführen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2421—22. 8/11. [19/10.].) Stelzner.

M. Z. Jovitschitsch, *Über Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten.* Setzt man den vom Vf. schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1217; C. **95**. II. 85) beschriebenen Chloroximidoessigester, $ClC(:N \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$, in äth. Lsg. mit Anilin um, so erhält man den *Anilidooximidoessigester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$ (Prismen aus verd. A., F. 109°; zll. in k. A., Ä.; fast unl. in k. W.; entwickelt beim Kochen mit Alkalien Carbylamingeruch). — Überschichtet man eine konz. KNO_2-Lsg. in der Kältemischung mit einer äth. Lsg. dieses Körpers und fügt allmählich die berechnete Menge 20%ig. Schwefelsäure hinzu, so bildet sich eine *Verbindung* $C_{10}H_{11}N_3O_4$ (orangegelbe, glänzende Schuppen aus verd. A.; zers. bei 169°; ll. in A.; zl. in Ä.; wl. in W.) neben einer *Verbindung* $(C_7H_9NO_{1,5})_x$ unbekannter Konstitution, die aus W. in gelben, fluoreszierenden, in A. und Ä. ll. Prismen vom F. 69—70° krystallisiert. — In dem Körper $C_{10}H_{11}N_3O_4$ vermutet Vf., da derselbe die Liebermann'sche Rk. nicht zeigt, und, den Oximhyperoxyden (I.) ähnlich, sich auch bei längerem Kochen mit verd. Alkalien oder SS., aufser dem durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 eintretenden Ersatz von $\cdot CO_2C_2H_5$ durch H, nicht verändert, das Vorliegen eines neuen aus 1 C, 3 N und 2 O zusammengesetzten Ringes, so dafs $C_{10}H_{11}N_3O_4$ in die Konstitutionsformel II. aufzulösen wäre. Erwärmt man diese Verb. mit verd. Alkalien, so schlägt die anfangs violette Farbe der Fl. in tiefrot um, und verd. SS. fällen dann eine neue *Verbindung* $C_7H_7N_3O_2 + H_2O$ (III.),

I. II. III.



die aus verd. A. in hellgelben Nadeln krystallisiert, oberhalb 140° wasserfrei wird, sich bei 190° rot färbt und gegen 206° zers.; in A., Ä. und verd. SS. ist sie zll., in W. swl.; mit Alkalien liefert sie tiefrote Salze, die schon durch CO_2 zerlegt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2426—31. 8/11. [19/10.] Kgl. serb. Akad. d. Wissensch. Belgrad.) Stelzner.

Ludwig Knorr, *Über isomere Diacetbernsteinsäureester.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat den *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5CO_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ (vgl. auch Liebig's Ann. **293**. 86; C. **96**. II. 1018), jetzt in fünf verschiedenen isomeren Formen erhalten: zwei optisch inaktiven Ketoformen (β und γ, von welchen es noch unentschieden bleibt, welches die racemische Verbindung ist) u. in drei Enolformen, α^1, α^2, α^3:

$C_2H_5CO_2 \cdot CH \cdot COCH_3$ | $C_2H_5CO_2 \cdot CH \cdot COCH_3$
$CH_3CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ | $C_2H_5CO_2 \cdot CH \cdot COCH_3$
β | γ

α^1	α^2	α^3
$CH_3\cdot C\cdot OH$	$HO\cdot C\cdot CH_3$	$CH_3\cdot C\cdot OH$
$C_2H_5CO_2\cdot \ddot{C}\cdot C\cdot CO_2C_2H_5$	$C_2H_5CO_2\cdot \ddot{C}\cdot C\cdot CO_2C_2H_5$	$C_2H_5CO_2\cdot \ddot{C}\cdot C\cdot CO_2C_2H_5$
$HO\cdot \ddot{C}\cdot CH_3$	$CH_3\cdot \ddot{C}\cdot OH$	$CH_3\cdot \ddot{C}\cdot OH$

In der folgenden Tabelle sind einige charakteristische Eigenschaften der fünf Ester zusammengestellt:

		F.	n_D^{20}.	$FeCl_3$-Rk.	Löslichkeit in Lg. (Kp. 50—60°) bei 20°
Ketoformen	β	89°	—	—	1 : 122,5
	γ	68°	—	—	1 : 15,3
Enolformen	α^1	flüssig	1,5900	braun	1 : 9,7
	α^2	21—22°	1,4530	violett	In jedem Verhältnis mischbar
	α^3	31—32°	1,4392	—	1 : 2,9

Die Enolformen zeigen schwach sauren Charakter; sie werden von Na_2CO_3 aufgenommen, erleiden in diesen Lsgg. jedoch rasch Ketisierung. Bei chemischen Umsetzungen lieferten alle fünf Formen bisher immer die gleichen Prodd. Im geschm. oder gel. Zustande sind alle fünf Ester unbeständig; die Ketoformen enolisieren sich, die Enolformen ketisieren sich zu Gemischen der isomeren Formen, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. — Vf. erblickt in der Dissociation — der Loslösung des beweglichen H-Atoms — die Ursache dieser reziproken Umwandlungen u. schreibt die auffällige Langsamkeit dieser Umwandlungen, die ein Isolieren der einzelnen Isomeren gestattete, dem geringen Grad der Dissociation zu. — Die flüssigen tautomeren Verbb., wie Acetessigester, HCN, 3(5)-Methylpyrazol, sieht Vf. als Gemische der desmotropen Formen an; den festen tautomeren Substanzen glaubt er dagegen immer eine bestimmte Konstitutionsformel beilegen zu sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2387—89. 8/11. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Georg Berg, *Über eine Verbindung der Titansäure mit Äpfelsäure.* Eine neutrale Lsg. von $TiCl_4$ giebt mit einer grofsen Reihe von organischen SS. u. Phenolen amorphe Ndd. Nur Äpfels. giebt einen krystallin., weifsen, aus mikroskop. doppeltbrechenden Säulen bestehenden Nd. der Zus. $2TiO_2\cdot C_4H_6O_5 + 6H_2O$. Die Verb. ist in W. wl.; beim Kochen mit W. oder Barytwasser wird sie nur langsam zers. Beim Überleiten von NH_3 verliert die Verb. die Hälfte des W.'s, und es treten statt dessen 3 Mol. NH_3 ein; davon wird an der Luft 1 Mol. wieder abgegeben. Die Verb. gehört ihrem Verhalten nach unter die „komplexen" SS. (Z. anorg. Ch. **15**. 328 bis 30. 3/11. [30/7.] Dorpat.) MEYER.

Hugo Schiff, *Über Polyaspartsäuren.* Kompliziert zusammengesetzte *Anhydride der Asparaginsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, wurden zuerst von SCHAAL (LIEBIG's Ann. **157**. 26; C. **71**. 131) durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im CO_2-Strome erhalten. Setzt man trockene Asparagins. etwa 20 Stunden einer Temperatur von 190—200° aus, so verwandelt sich dieselbe in ein Gemisch von *Tetraspartid*, $C_{16}H_{14}N_4O_9$ (= $4C_4H_7NO_4 - 7H_2O$), *Oktaspartid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ (= $8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$), *Tetraspartsäure*, $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$ (= $4C_4H_7NO_4 - 3H_2O$) u. *Oktaspartsäure*, $C_{32}H_{42}N_8O_{25}$ (= $8C_4H_7NO_4 - 7H_2O$), die man durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. trennen kann. — Die beiden erstgenannten, schon von SCHAAL beschriebenen Anhydride verbinden sich nicht mit SS.; sie sind in verdd. Alkalien u. NH_3 ll. unter B. der in W. sll. Salze der Polyaspartss. — *Oktaspartsäure.* Gelbliche,

durchsichtige Glasm.; unl. in A.; geht bei 190—200° in Oktaspartid über, welches seinerseits durch anhaltendes Kochen mit W. oder schneller im Rohr bei 130° die S., neben viel *inaktiver Asparaginsäure* nach letzterer Methode, zurückliefert. — Salze: $C_{32}H_{34}K_8N_8O_{25}$ + H_2O, aus W. durch A. fällbar. — $C_{32}H_{41}K_3N_8O_{25}$, aus mit Essigs. versetzter Lsg. — $C_{32}H_{34}(NH_4)_8N_8O_{25}$. — $C_{32}H_{34}Cu_4N_8O_{25}$ + $12H_2O$, blaue, krystallinische Flocken, wird bei 110° wasserfrei. — Das von Guareschi (Gaz. chim. ital. **6**. 300; C. **76**. 771) erwähnte Ag-Salz ist ein Tetrasilbersalz, $C_{32}H_{30}Ag_4N_8O_{21}$; es scheint aber auch ein Hexasilbersalz zu bestehen. — Während bei der Einw. von Hydroxylamin auf die Lsg. von Oktaspartid in verd. A. lediglich die in W. sll. *Oktaspartate des Hydroxylamins* erhalten werden, liefern Phenylhydrazin und Anilin bei höherer Temperatur verschiedene Prodd.: *Oktaspartidphenylhydrazid*, $C_{80}H_{90}N_{24}O_{17}$ (= $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ + $8C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$), gelbes Krystallpulver aus A.; bräunt sich oberhalb 190° und zers. bei 200—205°; färbt sich mit KOH oder HCl rot; die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch Spuren von Salpeters. tief scharlachrot gefärbt; mit KOH + wenig Cu-Sulfat entsteht eine schwach violette Färbung, alsbald tritt Abscheidung von Cu-Oxydul ein. — *Oktaspartanilide*. Bei der Einw. von Anilin auf Oktaspartid entstehen zunächst Verbb., wie $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ + 2 oder $4C_6H_5 \cdot NH_2$, die sich weiter mit Phenylhydrazin vereinigen lassen u. in Alkalien unter B. von Salzen der betreffenden Oktaspartanilidss. l. sind; kocht man jedoch die Lsg. des Oktaspartids in Anilin etwa 30 Stdn., so erhält man, unter Entweichen von NH_3, Verbb. der Zus. $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ + $12C_6H_5 \cdot NH_2$—$4NH_3$ oder + $13C_6H_5 \cdot NH_2$—$5NH_3$ als gelbe, in A. zll. Flocken. — *Tetraspartsäure*, $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$, zu Kugeln vereinigte Aggregate kleiner Nadeln aus wenig W.; unl. in A.; schwächere S. u. in W. weniger l., als Oktasparts. — $C_{16}H_{18}Cu_2N_4O_{13}$, blaues Pulver. — Ag-Salze wurden schon von Schaal und Guareschi (l. c.) erhalten. Beim vorsichtigen Erwärmen von Tetraspartid mit Phenylhydrazin oder beim Eindunsten von wss. Tetraspartsäurelsg. mit Phenylhydrazin bei 100° wurde eine aus A. krystallisierende Verb., $C_{16}H_{14}N_4O_9$ + $3C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, gewonnen. Mit NH_3 und $C_6H_5NH_2$ vereinigt sich das Tetraspartid ebenfalls. — Was der Vf. über die Konstitution der Polyasparts. und über die möglichen Beziehungen dieser Substanzen zu Eiweißstoffen sagt, mufs im Original nachgelesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2449—59. 8/11. [25/10.*] Univ.-Lab. Florenz.) Stelzner.

M. Fileti u. **A. de Gaspari**, *Einwirkung von Zink auf Chlormethyläther*. Der Monochlormethyläther, $CH_3O \cdot CH_2Cl$, von Friedel und Henry wird durch Kochen mit Chlorzink nicht angegriffen. Zink wirkt dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chlormethyläther so heftig ein, dafs man die Rk. durch Kühlen mäßigen und mit gut gekühlten Vorlagen arbeiten mufs, wenn man die Prodd. der Rk. erhalten will. Durch diese Rk. wird aufser einer harzigen, in W. l. Substanz Chlorzink, Salzs., Methylchlorid, Methylal und ein Methylchloräthyläther gebildet. Das *Methylchlorid* wurde in alkoh. Kaliumsulfhydratlsg. aufgefangen und in Form von Quecksilbermerkaptid identifiziert; *Methylal* wird durch Kp. und DD. erkannt, mufs aber zur Befreiung von chlorhaltigen Prodd. einige Zeit in Berührung mit metallischem Natrium bleiben. Der chlorierte Ä. wird durch Ausschliefsung, Analyse und DD. als der bisher unbekannte *Methyl-2-chloräthyläther*, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, erkannt; er zeigt Kp. 90—91°, ist eine Fl. von chloroformähnlichem Geruch, schwerer als W., raucht nicht an der Luft, ist beständig gegen Natrium, Silber und Chlorzink beim Kp., gegen Natriumacetat und Silberacetat bei 150° und unterscheidet sich so von seinen bereits bekannten Isomeren. Ob bei der erwähnten Rk. Methylalkohol entsteht, konnte nicht erwiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Vff. machen darauf aufmerksam, dafs der Methylchloräthyläther aus Methylchlorid und Chlormethyläther nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl + CH_3Cl = HCl + CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl,$$

zumal in Ggw. von Zink und von Chlorzink, entstanden sein kann. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 293—96. 31/10. [23/7.] Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

A. de Gaspari, *Über den Chlormethyläthyläther.* Favre hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 284; C. **94**. II. 469) den *Chlormethyläthyläther*, $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Formaldehyd u. A. durch HCl dargestellt. Vf. wiederholt die Darst., um diese Verb. mit dem Methyl-2-chloräthyläther, $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, zu vergleichen, und findet beim Chlormethyläthyläther Kp. 79—80° und leichte Zersetzbarkeit sowohl bei der Dest., als auch durch W. Mit trockenem Natriumacetat reagiert der Chlormethyläthyläther schon in der Kälte; wird diese Rk. schliefslich durch Erwärmen auf 130° beendet, so erhält man das *Acetat* $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$, eine Fl. von angenehmem Geruch, schwerer als W., Kp. 130—131°. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 297—98. 31/10. [23/7.] Turin. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Fromm.

E. Carlinfanti, *Über einige Derivate des Pinakolins.* In der Absicht, eine S., $(CH_3)_3C\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, darzustellen, bereitet Vf. das *Cyanhydrin des Pinakolins*, $(CH_3)_3\cdot C\cdot C\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ OH\\ CN\end{smallmatrix}$, durch Einw. von HCl auf ein Gemenge von Pinakolin und Cyankalium bei 0°. Bei der Dest. des mit W. gewaschenen Reaktionsprod. gehen unter 121° ungesättigte Verbb. u. unangegriffenes Pinakolin über. Der Rückstand besteht aus dem gesuchten Cyanhydrin, wird durch Abpressen zwischen Filtrierpapier gereinigt, schm. bei 82—87°, liefert bei Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die berechneten Werte und ist gegen sd. W. unbeständig. Alle Verss., das Cyanhydrin mittels KOH, HCl, H_2SO_4 und Wasserstoffsuperoxyd zu verseifen, schlagen fehl, indem stets Pinakolin zurückgebildet wird. Das Pinakolin kann bei diesen Rkk. in Form seines Semicarbazons, Krystalle aus W., F. 157°, l. in A., ll. in A., erkannt werden. Das *Semicarbazon des Pinakolins* wird zum Vergleich direkt durch Pinakolin, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat und verd. A. dargestellt. Auch mit Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin reagiert Pinakolin leicht, die entstehenden Prodd. verharzen aber leicht und werden daher nicht weiter untersucht. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 387—92. 31/10. [17/7.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Institut.) Fromm.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Einwirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. IV.* Seit ihrer letzten Mitteilung (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 92; C. **96**. II. 23) über die Umwandlung der Zucker unter dem Einflufs der Alkalien beobachteten Vff. die B. noch anderer reduzierender Substanzen, was besonders einerseits bei der Einw. der Alkalien auf die Galaktose, andererseits bei jener von Bleihydroxyd auf Fruktose (Lävulose), Glucose und Galaktose festgestellt wurde. Gewöhnlich entstehen durch Einw. von Kali oder Natron auf eine der genannten Zuckerarten vier andere Zucker; folglich enthält die Lsg. ein Gemenge von fünf Zuckerarten. Zwei oder vielmehr drei sind Ketosen, sie werden wenigstens leicht durch verd. Salzs. zerstört und geben mit dieser S. und Resorcin eine intensiv rotviolette Färbung. — Die Galaktose liefert aufser der *Talose* zwei neue, krystallisierte Ketosen, von welchen die eine, die *Tagatose*, in Beziehung zu den beiden genannten Aldosen denselben Platz in dem System der Zuckerarten einnimmt, wie die Fruktose zur Glucose und Mannose. Die Tagatose giebt infolge dessen Galaktosazon. Die andere gleichzeitig auftretende Ketose nennen Vff. Pseudo-Tagatose (ψ-Tagatose), deren Osazon von dem Galactosazon verschieden ist. Einen vierten hierbei auftretenden Zucker nennen Vff. *Gallose* (sirupförmig). Diese drei neuen Zucker sind nicht gärungsfähig.

Die gewöhnliche Glucose läfst aufser der Fruktose und der Mannose eine neue Ketose; die *Pseudofruktose* (ψ-Fruktose) und eine andere, nicht gärungsfähige,

reduzierende Substanz, die *Glutose*, entstehen. Letztere findet sich infolge der umwandelnden Einw. des Kalks in den exotischen Melassen, und erklären sich hierdurch die unbestimmten Verluste, welche in den Melasse anwendenden Destillerien vorkommen. Galtose und Glutose können möglicherweise auch Gemische sein. Die Glutose scheint ganz der Galtose vergleichbar, wie die ψ-Fruktose der ψ-Tagatose zu entsprechen scheint.

Die zur Erklärung der beschriebenen Umwandlungen von Vffn. aufgestellte Hypothese bedarf einer Erweiterung, jedoch sollen theoretische Betrachtungen so lange aufgeschoben werden, bis die Konstitution der neuen Zuckerarten festgestellt ist. Die Theorie sieht noch eine grofse Zahl von Ketosen voraus, so kann z. B. die Fruktose zwei neue Ketosen mit C=O an Stelle 3 entstehen lassen, welche durch Reduktion in vier dasselbe Osazon gebende Hexite verwandelt werden können.

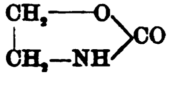
Schliefslich weisen Vff. darauf hin, dafs die von Prinsen Geerligs (Bull. Soc. Chim. Paris **14**. 1080) mitgeteilte umwandelnde Wirkung von Natriumacetat, von ihnen schon früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 162. 203; C. **95**. II. 1119) erwähnt wurde. Natriumacetat wirkt in wss. Lsg. infolge Hydrolyse als schwache Base, und reagiert die Lsg. auch nicht neutral, wie Prinsen Geerligs irrtümlich angiebt. Zur intramolekularen Umwandlung genügen sehr geringe Mengen von Basen, und zwar ist die Einw. von 0,1—0,2°/₀ Kalk auf eine verd., sd. Glucoselsg. ca. 25 mal gröfser als jene von 10—12°/₀ Natriumacetat, und ist die Wirkung von Kaliumtartrat noch schwächer als jene des letzteren. Dafs die gewöhnliche Melasse Mannose enthält, wurde von Vffn. schon vor zwei Jahren beobachtet (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 125). Es mufs nun festgestellt werden, ob der Saft des Zuckerrohrs selbst Glutose enthält, und ob dann nach dem Kochen dieses Saftes ohne Überschufs von Kalk in demselben Fruktose und Mannose vorhanden sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 257—61. 20/10. [Juli 1896.] Amsterdam.) Wachter.

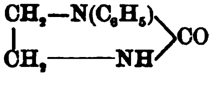
K. Weber u. **B. Tollens**, *Über Formaldehydderivate der mehrwertigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe.* (Vgl. auch Dissert. von K. Weber, Göttingen 1897.) Aus früheren Unterss. von B. Tollens mit M. Schultz und W. Henneberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1892; Liebig's Ann. **289**. 20; **292**. 31; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1896**. 274; C. **94**. II. 307; **96**. I. 195. 1265; II. 471—73) hatte sich ergeben, dafs allgemein mehrwertige Alkohole so viel Methylen aufnehmen, dafs bei geradwertigen sämtliche, bei ungeradwertigen alle Hydroxylgruppen bis auf eine durch $\cdot CH_2 \cdot$ abgesättigt werden. Vff. finden jetzt folgende Ausnahmen von dieser Regel: SS. nehmen, infolge des hindernden Einflusses der COOH-Gruppen, weniger Methylen auf, als die Alkohole; manche, wie die *Weinsäure*, vereinigen sich überhaupt nur sehr schwer mit Formaldehyd. Auch die Konfiguration der Substanzen vermag einen hemmenden Einflufs auszuüben. Wie die *Schleimsäure* selbst überhaupt kein Methylenderivat bildet, verhalten sich auch manche zu ihrer Gruppe gehörige Substanzen abweichend: Rhamnohexonsäurelakton, das nach Fischer und Morrell (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 382; C. **94**. I. 548) bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleims. liefert, nimmt kein Methylen auf; Dulcit, der als sechswertiger A. drei CH_2-Gruppen fixieren könnte, liefert nur den Dimethylendulcit. — Im allgemeinen wurden die Methylenreste in den Kondensationsprodd. durch Erwärmen mit HCl in Ggw. von Phloroglucin (vgl. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 25. 280. 1094; **6**. 220; Hosaeus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3213; C. **72**. 150. 324; **73**. 203. 436; **92**. II. 1074; Councler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 24; Chem.-Ztg. **20**. 585; C. **95**. I. 481; **96**. II. 485) nachgewiesen; bei Methylenzuckers. und Methylenweins. versagte die Rk. jedoch. — *Dimethylendulcit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$. Nadeln, F. 244—245°; ohne Einflufs auf das polarisierte Licht, enthält noch zwei OH-Gruppen, denn die Substanz giebt ein *Dibenzoat*, $C_6H_8(CH_2)_2O_4(CO_2C_6H_5)_2$, Nadeln, F. 228—231°, und ein

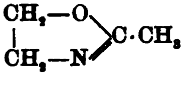
Diacetal, $C_8H_8(CH_2)_2O_4(CO_2CH_3)_2$, Nadeln, F. 258—260°. — *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, Nadeln, F. 138—139°, zll. in W., A., Ä.; $[\alpha]_D = +9°$. — *Monobenzoat*, $C_6H_9O_4(CH_2)_2(CO_2C_6H_5)$, Nadeln, F. 136—137°. — *Monomethylenrhamnonsäurelakton*, $C_6H_8(CH_2)O_5$, Tafeln, F. 178—180°; $[\alpha]_D = -85,4°$; wird in der Wärme von 1 Mol. NaOH abgesättigt; reduziert FEHLING'sche Lsg. — *Dimethylenglucoheptonsäurelakton*, $C_7H_8(CH_2)_2O_7$, existiert in zwei Formen: Einer weniger l. Substanz vom F. gegen 280° u. $[\alpha]_D$ gegen —69,5°, u. einer leichter l. vom F. ca. 230° und $[\alpha]_D = 101°$. — *Trimethylendisaccharin*, $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, Nadeln, Plättchen aus Aceton; F. 139—140°; swl. in W.; $[\alpha]_D = 22,8°$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2510—14. 8/11. [25/10.].) STELZNER.

Wiktor Syniewski, *Über die lösliche Stärke.* WRÓBLEWSKI hat kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2108; C. **97**. II. 842) gezeigt, wie man durch Einw. von sehr verd. KOH auf Stärke *„lösliche Stärke“* in annähernd reinem Zustande darstellen kann. Vf. findet, daſs, wenn die Lauge durch Na-Superoxyd ersetzt wird, man in nahezu quantitativer Ausbeute ein Prod. gewinnt, das schlieſslich nur noch Spuren von Asche enthält. — 50 g käufliches Na_2O_2 werden vorsichtig in 500 g gut gekühltes W. eingetragen, und zu dieser Lsg. giebt man 50 g in 500 g W. aufgerührter Kartoffelstärke. Überläſst man die erhaltene, mit Gasblasen durchsetzte Gallerte unter zeitweisem Umrühren 1 Stunde sich selbst (unter Kühlung mit k. W.), so wird die M. vollkommen flüssig. Die alsdann durch A. gefällte, zäheklebrige Substanz wird in k. W. gel. und mit verd. Essigs. oder HCl neutralisiert. Nach mehrmaliger Lsg. in W. und Fällung mit A. erhält man schlieſslich ein schneeweiſses amorphes Prod., das bei der Analyse auf die Formel $(C_{18}H_{32}O_{16})_x = (3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)_x$ vortrefflich stimmende Zahlen ergab, in k. W. bis zu 12,5%, in h. W. in jedem Verh. l. war und von J vollkommen rein blau gefärbt wurde. FEHLING'sche Lsg. wurde nicht reduziert; die wss. Lsg. drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts; die spez. Drehung wuchs (jedoch anscheinend nicht regelmäſsig; vgl. die Tabelle auf S. 2417 des Originals) mit der Konzentration der Lsg. — Vf. hofft, auf diese Beobachtungen eine gute Methode der Stärkebestimmung durch Polarisation gründen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2415—18. 8/11. [16/10.] Techn. Hochschule. Lemberg.) STELZNER.

S. Gabriel und **G. Eschenbach**, *Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin.* Das früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 568; C. **88**. 399) durch Erwärmen von Bromäthylaminbromhydrat mit Ag-Carbonat dargestellte *Oxäthylcarbaminsäureanhydrid* (I) läſst sich ebenso gut bei Anwendung von Na-Bicarbonat gewinnen; beim halbstündigen Kochen mit Anilin liefert es den (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2192. **28**. 2938; C. **91**. II. 347. **96**. I. 95) bereits beschriebenen *Äthylenphenylharnstoff* (II). — Das bisher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2221. **23**. 2502; C. **89**. II. 685. **90**. II. 656) immer nur in geringen Mengen erhaltene *μ-Methyloxazolin* (III) wird in besserer

I.


II.


III.


Ausbeute wie folgt dargestellt: Man kocht 6 g $BrC_2H_4 \cdot NH_2 \cdot HBr$ mit 18 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden in einem Kolben, der mit eingeschliffenem, am oberen Ende abwärts gerichteten Kühlrohr versehen ist; dann destilliert man im Vakuum bei 60° das Anhydrid ab, verd. den sirupösen Rückstand mit W., übersättigt mit Alkali und destilliert aus einer Kupferblase ab; aus den ersten 4 ccm des Destillates läſst sich, unter Kühlung, mit festem Kali das Oxazolin als dünnflüssiges Öl (ca. 1 g) abscheiden, das man mit festem KOH und dann mit Na trocknen muſs. $Kp_{757,5}$. 109,5 bis

110,5° (F. i. D.). Mit W. mischbar; riecht süfslich pyridinartig. — F. des Pikrats 159—160°. — Pt-Salz, $(C_4H_7NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangegelbe, flache Stäbchen; zers. bei 192°; sll. in W. — Au-Salz, $C_4H_7NO \cdot HAuCl_4$. Quadratische, citronengelbe Täfelchen F. 184—185°; wl. in W. — *Vinylamin*, $CH_2:CH \cdot NH_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2930; C. **96**. I. 35) addiert H_2S unter lebhafter Entw. von Wärme zu *Thioäthylamin*, $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1114; C. **91**. I. 966). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2494—97. 8/11. [27/10.] I. Chem. Inst. d. Universität Berlin.)
STELZNER.

P. Freundler, *Über die krystallographische Identität von Rechts- und Linksasparagin.* Nach WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 98; C. **97**. I. 404) giebt es verschiedene Ausnahmen vom PASTEUR'schen Gesetz. WALDEN erwähnt auch, den von GRATTAROLA (Zeitschrift für Krystallographie **20**. 618) beobachteten Unterschied der Winkel bei Links- u. Rechtsasparagin. Vf. hat diese Angaben von GRATTAROLA kontrolliert, indem die Winkel von vier Krystallen des Linksasparagins und von zwei Krystallen des Rechtsasparagins gemessen wurden. Die aus den Messungen berechneten Axenverhältnisse sind die folgenden:

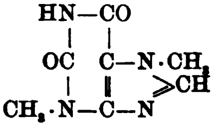
	a	b	c
Linksasparagin:	0,4752	1	0,8294
Rechtsasparagin:	0,4741	1	0,8310.

Die Unterschiede fallen also in die Grenzen der Messungsfehler, und es ergiebt sich daraus die krystallographische Identität von Rechts- und Linksasparagin. Sie unterscheiden sich nur durch die Lage der hemiëdrischen Flächen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 657—58. [2/11*.].) HESSE.

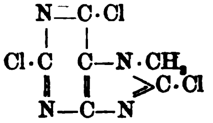
K. Weber, R. Pott und **B. Tollens**, *Über Verbindungen von Formaldehyd und Harnsäure. Harnsäure* vermag sich, ähnlich wie mit Hexamethylentetramin, dem Urotropin NICOLAIER's (Centralblatt für die medizin. Wiss. **1894**. Nr. 54), auch mit Formaldehyd zu losen, in W. sll. Verbb. zu vereinigen, von welchen die *Diformaldehydharnsäure*, $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2CH_2O$, am besten charakterisierbar ist (vgl. Diss. von K. WEBER, Göttingen, 1897). Die Substanz wird am bequemsten erhalten, wenn man so viel Harns., als sich auflösen läfst (ca. 22 g), bei 100—110° in 50 g 40%igen Formaldehyd einträgt. Scheidet sich aus wenig W. krystallinisch ab, wird jedoch bei längerem Kochen mit W. zers.; ist einbasisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2514—15. 8/11. [25/10.].) STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins.* Das *Theobromin* (I.), dessen Synthese Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1839; C. **97**. II. 737) durchgeführt hat, geht bekanntlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2488; C. **95**. II. 1071) bei der gemeinsamen Einw. von $POCl_3$ und PCl_5 in 7-Methyltrichlorpurin (II.) über; mit $POCl_3$ allein erhitzt, liefert es dagegen das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (III.),

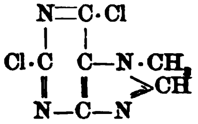
I.



II.



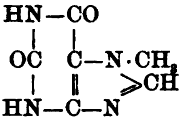
III.



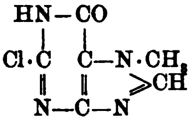
welches durch Einw. starker Salzs. in 7-Methyl-2,6-dioxypurin, d. i. 7-Methylxanthin oder *Heteroxanthin* (IV.) umgewandelt wird. Erwärmt man das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit verd. Alkali, so wird (vorzugsweise) das Halogen in 6 herausgenommen; durch Methylierung des so erhaltenen 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins (V.) entsteht das

1,7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (VI.), welches beim Erhitzen mit Salzs. das 1,7-Dimethyl-2,6-oxypurin, d. i. 1,7-Dimethylxanthin oder *Paraxanthin* (VII.) ergiebt. — *7-Methyl-2,6-dichlorpurin* (III.) entsteht, neben einem in k. verd. Alkali ll. Prod. beim dreistündigen Erhitzen von Theobromin (I.) mit der zehnfachen Menge $POCl_3$ auf 140°; Nadeln aus W.; F. 199—200° (korr.); wl. in k. W.; l. in ca. 70 Tln. sd. W. oder 30 Tln. A.; beim Erhitzen mit $PCl_5 + POCl_3$ geht es in *7-Methyltrichlorpurin* (II.) über. — Erhitzt man es mit dem zehnfachen Gewicht konz. HCl 3 Stdn. im Rohr auf 120—125°, so hinterbleibt nach dem Eindampfen das Chlorhydrat des *7-Methyl-2,6-dioxypurins* (IV.) in wenig gefärbten Prismen. Die aus diesem abgeschiedene und durch Überführung in das schön krystallisierte Na-Salz völlig ge-

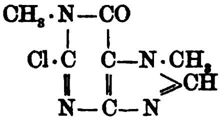
IV.



V.



VI.

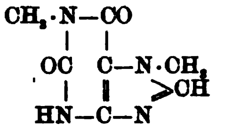


reinigte Base erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem *Heteroxanthin* aus Harn (vgl. Krüger, Salomon, Ztschr. physiol. Ch. **21**. 169; C. **96**. I. 120; Bondzynski, Gottlieb, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1113; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 385; C. **95**. II. 55). Besitzt keinen konstanten F.; wie Bondzynski und Gottlieb angeben, schm. und zers. es sich, sehr langsam erhitzt, bei etwa 341—342°; bei raschem Erhitzen sintert es dagegen erst bei etwa 360° und schm. dann unter Gasentw. bei etwa 380°; l. in 142 Tln. sd. W. — Vf. glaubt, daſs das Caffeïn der Genuſsmittel dem Organismus das Material zur Bereitung des Paraxanthins liefert, während das Theobromin als Quelle des Heteroxanthins anzusehen ist, wie dies Bondzynski u. Gottlieb schon nachgewiesen haben. — Ferner bildet sich Heteroxanthin, wenn man das beim Schütteln von 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit Na-Äthylat erhaltene *7-Methyl-6(?)-äthoxy-2-chlorpurin* (VIII.) (Nadeln aus W. oder A.; F. unter Zers. gegen 240°; l. in ca. 800 Tln. sd. W.; unl. in wss. Alkalien) im Rohr mehrere Stdn. mit konz. HCl auf 100° erhitzt. — *7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin* (V.) entsteht bei der Einw. von 2 Mol. NaOH auf Methyldichlorpurin (III.); mit Hilfe seines in schmalen Prismen krystallisierenden Ba-Salzes, $(C_6H_4N_4OCl)_2 \cdot Ba + 3H_2O$ (?), das in etwa 45 Tln. sd. W. l. ist und bei 130° wasserfrei wird, gereinigt, stellt die Verb. lange Nadeln oder kleine, schwach glänzende Säulen dar, die sich bei 310° gelb färben u. bei weiterem Erhitzen zers., in ca. 150 Tln. sd. W. oder 250 Tln. kochendem A. l. sind und bei der Methylierung auf nassem Wege bei 80—90° das *1,7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin* (VI.) ergeben, neben einer in W. leichter l., krystallinischen M., die nicht näher untersucht wurde. Die Verb. VI. krystallisiert in Nadeln, die, rasch erhitzt, gegen 270° unter Zers. schm., in ca. 50 Tln. sd. W. l. sind, von verd. k. Alkali gar nicht, von konz. HCl dagegen leicht aufgenommen werden und beim $2^1/_2$-stündigen Erhitzen mit der zehnfachen Menge konz. HCl auf 125—130° in *1,7-Dimethyl-2,6-dioxypurin* oder *Paraxanthin* (VII.) übergeführt werden. Diese Verb. krystallisiert beim schnellen Erkalten ihrer wss. Lsg. in feinen, biegsamen Nadeln, beim langsamen Abkühlen in schief abgeschnittenen Prismen, die in etwa 24 Teilen h. W. l. sind; sie zeigten die von Salomon angegebenen Eigenschaften u. schmolzen bei 298—299° (korr.), während Kossel (Ztschr. physiol. Ch. **13**. 302; C. **89**. 162) den F. 284° fand; beim Erhitzen mit CH_3J und Normalkali auf 100° gingen sie in *Caffeïn* über.

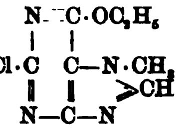
Durch Reduktion mit rauchendem $HJ + PH_4J$ bei 60—70° geht das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin (V.) in das in Wasser sll. Jodhydrat des *7-Methyl-6-oxypurins (7-Methylhypoxanthins)* (IX.) über, aus welchem sich durch Digerieren mit Pb-Car-

bonat die freie Base abscheiden läßt. Meist zu kugelförmigen Aggregaten verwachsene Nadeln aus W. oder A.; schm., rasch erhitzt, unscharf gegen 355°; in h. W. recht ll.; die Lsg. reagiert neutral. — Nitrat. Große, kompakte, manchmal flächenreiche Krystalle. — Ag-Salz. Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. HNO_3. —

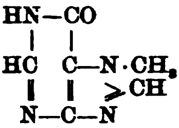
VII.



VIII.

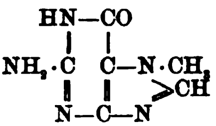


IX.

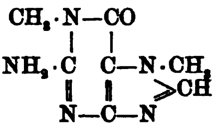


Pt-Salz. Rote, ziemlich kompakte Krystalle von wenig charakteristischer Form aus etwas HCl-haltigem W. — Au-Salz. Büschelförmig verwachsene Nadeln aus schwach salzsaurem W., die beim gelinden Erwärmen in ein aus korallenförmig verwachsenen Aggregaten bestehendes, körniges, gelbes Pulver übergehen. — Bei der Methylierung der Base auf nassem Wege wurde das *Dimethylhypoxanthin* von KRÜGER (vgl. auch Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2231; C. **97**. II. 1006) erhalten. — Von wss. konz. NH_3 wird das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin nur schwer angegriffen; man muſs 6 Stdn. auf 150° erhitzen, um eine völlige Umwandlung in *7-Methyl-2-amino-6-oxypurin (7-Methylguanin)* (X.) zu erzielen. Nadeln, die sich gegen 390° färben und oberhalb dieser Temperatur verkohlen, ohne zu schm.; l. in ungefähr 900 Tln. sd. W., noch viel schwerer in A. — Hydrochlorat. Nadeln oder Prismen aus Salzs. — Nitrat. Eisblumenähnliche Aggregate aus verd. HNO_3. — Sulfat und Pt-Salz sind dimorph; ersteres krystallisiert in feinen, biegsamen Nadeln, die sich leicht in langgestreckte, häufig sechsseitige Plättchen umwandeln, letzteres in gelben Nadeln oder Spießen, die beim Erwärmen der Lsg. in ein gelbes, viel schwerer l. Pulver übergehen. — Au-Salz. Sehr feine, gelbe oder gelbrote Nadeln. — Na-Salz. Äußerst feine Nadeln aus konz. NaOH. — Ag-Salz. Nädelchen aus sehr verd. Salpeters. — Bei der Einwirkung von Cl liefert die Base *Guanidin*, $NH : C(NH_2)_2$. — *1,7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin (1,7-Dimethylguanin)* (XI.) entsteht aus 1,7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin

X.



XI.



beim sechsstündigen Erhitzen mit 18%ig. wss. NH_3 auf 130—135°. Enthält anscheinend 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° sehr schnell, über Schwefelsäure langsamer abgegeben werden; schm. bei 343—345° (korr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Chlorhydrat. Nadeln. — Nitrat. Kleine, meist plattenartige Krystalle; sll. in h. W. — Sulfat. Nadeln oder Prismen. — Pt-Salz. Hellgelbe, sehr feine Nadeln; zwl. in h. W. — Au-Salz. Gelbe Nadeln oder schmale, lange Blätter; swl. in k. W. — Bei der Oxydation mit Cl lieferte die Base *Methylguanidin*, dessen Pikrat, $C_2H_7N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, aus h. W. in gelben, langen Blättern krystallisierte, die bei 200° schmolzen und sich oberhalb 250° langsam zers., während BRIEGER den F. 192° angiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2400—15. 8/11. [16/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Über Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt von Mineralien, ihrer Zonenstruktur und Ausscheidungsfolge in Ergufsgesteinen. Temperatur der Laven.* Verfasser knüpft an die Arbeit BECKE's, „Über Zonenstruktur der Krystalle in Erstarrungsgesteinen" (TSCHERMAK's Mitteilungen **17**. 97) an und führt folgendes aus. Zwischen dem Schmelzpunkt eines Minerales u. der Temperatur seiner Ausscheidung aus dem Magma besteht ganz zweifellos die Beziehung, dafs die letztere nur unter dem Schmelzpunkt des Minerales bei dem herrschenden Druck vor sich gehen kann. Durch gleichzeitig vorhandene Substanzen wird der Schmelzpunkt heruntergedrückt, doch ist für die gegenseitige Beeinflussung der Schmelzpunkte eine Regel nicht bekannt. Liegt die Temperatur des Magmas zwischen den Schmelzpunkten zweier Verbb., so kann sich die schwerer schmelzbare zunächst ausscheiden, doch hängt dies weniger von ihrem Schmelzpunkt als von ihrer Löslichkeit unter den obwaltenden Verhältnissen ab, es kann also auch sehr gut das Entgegengesetzte eintreten. Die Löslichkeit einer Verb. im Magma hängt von der Zus. der Lsg., der Temperatur und dem Druck ab, nicht von ihrem Schmelzpunkt, u. die Ausscheidung einer Verb. aus dem Magma wird, wie erwähnt, durch den Schmelzpunkt nur insofern beeinflufst, als sie nicht bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur erfolgen kann. Die Ausscheidung mehrerer Verbb. erfolgt nicht proportional ihrem Schmelzpunkt, sondern ist abhängig von der Temperatur des Magmas, dem Druck u. dem Mengenverhältnis der gelösten Stoffe u. kann sich mit diesen verschieben. — Kann sich eine Verb. aus einem Magma nur bei einer unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ausscheiden, so ist naturgemäfs die Möglichkeit für die Angabe der oberen Temperaturgrenze einer erstarrenden Lava gegeben. Sicher ist die Wärme der erstarrenden Laven immer zu hoch angegeben worden. Schmilzt nach JOLY Labradorit bei 1230°, so wird die Temperatur der Lava bei Ausscheidung des Plagioklases sicher unter diesem Werte liegen, wir werden sie mit ca. 1000° kaum zu niedrig schätzen, ja Vf. hält für wahrscheinlich, dafs die Temperatur der erstarrenden Lava weit unter 1000° liegt, während die seitherigen Angaben bis zu 2000° reichen. Die Temperatur der aufsteigenden Laven wird man für höher halten müssen, ist sie aber wesentlich höher, so werden sich intratellurische Ausscheidungen kaum bilden können, ist sie dagegen nicht viel höher, so liefse sie sich annähernd bestimmen mit Hilfe der Schmelzpunkte intratellurischer Ausscheidungen, wobei jedoch zu bedenken ist, dafs über die Verschiebung der Schmelzpunkte unter Druck nichts bekannt ist. (TSCHERMAK's Mitt. **17**. 485—91. 19/10.) HAZARD.

H. V. Graber, *Der Vesuvian von Friedeberg in Schlesien.* Ein von aufsen nach innen aus grobkörnigem, reinem Calcit, Wollastonit u. einem Gemenge von Granat, körnigem Vesuvian u. Fassait bestehendes Nest enthielt, umgeben von einer dünnen Calcitmatrix, bis $1^1/_2$ cm grofse, säulenförmige Vesuviankrystalle von olivengrüner Farbe u. mit starkem Glasglanz. Diese Krystalle enthielten Einschlüsse von Wollastonit u. einem rhomboedrischen Carbonat (Kalkspat oder Dolomit). Vf. konstatierte an den auf den ersten Blick flächenarm erscheinenden Krystallen eine grofse Anzahl von Flächen, welche bis auf die stets parquettierte Endfläche und die stark längsgerieften Flächen der Prismenzone tadellose Signale gaben. Aufserdem wurde negative Doppelbrechung und an wenigen Stellen des Dünnschliffes schwache optische Anomalie beobachtet. (TSCHERMAK's Mitt. **17**. 384—86. 14/9. Prag. Mineral. Institut d. deutschen Universität.) HAZARD.

W. B. Giles, *Vanadin im Rutil.* HASSELBERG behauptete in den Chem. News **76**. 102 (C. **97**. II. 712), dafs Vanadin bis jetzt noch nicht im Rutil nachgewiesen sei,

dem gegenüber konstatiert Vf. folgendes: St. Claire Deville zeigte vor mehr als 30 Jahren, dafs das Mineral nicht nur Vanadin, sondern auch Molybdän enthält. Er fand in 100 g des Rutils von St. Yrieix 0,323 g Vanadins. und 0,486 g Molybdäns. In gleicher Weise konstatierte er einen Vanadingehalt im Beauxit, in vielen Thonen, im Cerit von Bastnäs, im Cryolit, Smaragd und in einer Menge anderer Stoffe. Daneben ergab sich durch die wohl auch jetzt kaum übertroffenen Trennungsmethoden im Cerit Tellur u. Titan, im Wolfram Tantals., im Cryolit Niobs. Die interessanten Unterss. wurden in Ann. Chim. Phys. [3] **41.** und C. r. d. l'Acad. des sciences **49.** 210—310 veröffentlicht. (Chem. News **76.** 137. 18/9.) Hazard.

C. H. Smyth jr., *Pseudomorphosen vom nördlichen New-York.* Pyroxen nach Wollastonit. Die matt graugrünen, in dünnen Splittern u. Schliffen farblosen Stücke mit rauhen, unregelmäfsigen Flächen und abgerundeten Ecken gestatten zwar keine sicheren Bestimmungen, weisen aber mit gröfster Sicherheit auf Wollastonit als Muttermineral hin. Sie bestehen aus Aggregaten von Individuen eines monoklinen, unregelmäfsig begrenzte Platten bildenden Pyroxens, der Einschlüsse von Calcit enthält. Die Natur der Pseudomorphosen wird dadurch sicher gestellt, dafs Bruchspalten und Höhlungen in Wollastoniten derselben Lokalität von Pyroxen ausgefüllt werden. — Glimmer nach Skapolith und Pyroxen. Zwischen Gouverneur und Hailesboro ist auf eine Erstreckung von mehreren Ackern der Kalkstein von Skapolith durchspickt, mit welchem hellgrauer Pyroxen, braune Hornblende, Titanit, wenig Pyrit u. reichlicher Glimmer vergesellschaftet sind. Alle diese Mineralien weisen keine Krystallformen auf, nur die bis 3 Zoll grofsen Pyroxene und Skapolithe haben bisweilen in der Prismenzone gute Flächen. Die nämliche Form weist auch der Glimmer auf, so dafs man Phlogopitkrystalle vor sich zu haben glauben würde, wenn sich die Prismen nicht als Aggregate sehr verschieden orientierter Glimmerblättchen erwiesen, und sich nicht gelegentlich auch 8 Flächen in der Prismenzone fänden. Hiernach bildet der Glimmer Pseudomorphosen nach Skapolith, welch letzteres Mineral sich in den verschiedensten Stadien der von aufsen nach innen fortschreitenden Umwandlung nachweisen läfst. Hierbei wird zunächst die anfänglich starke Doppelbrechung schwach, es wird W. aufgenommen, und die ganze Substanz ähnelt dem Serpentin aufserordentlich. Diese Erscheinungen dürften Folgen eines selbständigen Prozesses sein, nicht die Glimmerbildung einleiten, welche später erfolgt und einen Biotit liefert. Auch der Pyroxen neigt hier zur Glimmerbildung, aber nicht so stark wie der Skapolith. Chemisch sind die beiden beschriebenen Pseudomorphosen schwer zu erklären, wenn auch der Kalk leicht die erforderliche Magnesia liefern könnte, so lassen sich doch die Quellen des Fe, K u. F nicht nachweisen. (Am. J. Science, Silliman [4] **4.** 309—12. Clinton, Hamilton-College.) Hazard.

F. P. Dunnington, *Verbreitung der Titansäure auf der Oberfläche der Erde.* Wie der Vf. früher (Am. J. Science, Silliman **42.** Dezember 1891; C. **92.** I. 429) mitgeteilt hat, ist Titans. auf der Erdoberfläche weit verbreitet. 57 Proben Ackererde aus Amerika und Europa enthielten 0,42—0,77% Titans.; in 18 Proben von Eruptivgesteinen waren durchschnittlich 0,64% Titansäure enthalten. 5 Proben von Eruptivgesteinen von den Sandwichinseln enthielten durchschnittlich 3,17% Titans. Neuerdings hat der Vf. 34 Proben Ackererde von verschiedenen Stellen Amerikas, Asiens, Afrikas und Australiens untersucht. Der Durchschnittsgehalt an Titans. betrug in der lufttrockenen Substanz 0,475, in der geglühten 0,512%. Der durchschnittliche Gehalt aller bisher untersuchten Proben ist 0,57% in dem luftrockenen und 0,66% in dem geglühten Boden. (British Association, [Section B] Toronto Meeting, Chem. News **76.** 221—22. 5/11.) Bodländer.

H. B. C. Nitze, *Monazit zur Gewinnung von Thorium.* Vf. giebt die Zus. einiger Monazite wie folgt an:

	1.	2.	3.	4.
Phosphorsäure, P_2O_5 . . .	26,18	29,28	26,12	29,32
Ceroxyd, C_2O_3 . . .	33,54	31,38	29,89	37,26
Lanthanoxyd La_2O_3 . .	28,32	30,88	26,66	31,60
Thoriumoxyd ThO_2 . . .	8,25	6,49	14,23	1,48
Kieselsäure SiO_2 . . .	1,67	1,40	2,85	0,32
Wasser H_2O . . .	0,37	0,20	0,67	0,17

1. Herkunft aus Portland, Conn., 2. Burke, County N.-C., 3. Amelia, County Va., 4. Alexander, County N.-C.

Vf. weist darauf hin, daſs Monazit als Bestandteil granitischer Gesteine und Gneiſs ziemlich verbreitet, aber in geringer Menge vorkommt, und nennt abbauwürdige Lager in Nord- u. Süd-Carolina, welche sich über eine Fläche von 2000 Quadratmeilen erstrecken, in Burke, Mc. Doweh, Rutherford, Cleveland und Polk County North Carolina; ferner Spartanbury, Greenville und York County in Süd-Carolina. Die Muttergesteine sind granitischer Biotitgneiſs und dioritischer Hornblendegneiſs. Viele dieser Ablagerungen wurden auf Gold ausgebeutet. Der Gehalt an Monazit in diesen Sandlagern ist sehr wechselnd von sehr geringen Mengen bis 1 und 2°/₀. Die reichen brasilianischen Lager von Monazitsand finden sich an der Seeküste in Alcobaca im Süden der Provinz Bahia, andere Lager finden sich in den Gold- und Diamantminen von Bahia bei Salabro und Caravellas, Minas-Geraes, Rio de Janeiro u. Sao Paulo. In der Provinz Columbia der Vereinigten Staaten findet sich Monazit in den Goldminen von Rio Chico bei Antioquia. In russischen Goldminen des Ural am Sanarkafluſs und in Sibirien kommt das Mineral gleichfalls vor.

Über die Art der Monazitgewinnung durch Waschen in Carolina werden weitere Mitteilungen gemacht.

Die besten Monazitsande enthalten 4—7°/₀ Thoriumoxyd. Der Preis von Carolina-Monazit schwankte zwischen 25 Cents pro Pfund in 1887 bis 3 Cents für geringere Ware und 6—10 Cents für bessere in 1894 u. 1895. In 1896 fiel der Preis so weit unter diese Grenze, daſs die Gewinnung unlohnend wurde; dies rührte von dem auſserordentlichen Aufschwung der Monazitgewinnung in Brasilien her, wo der natürliche Sand kaum eine vorherige Aufbereitung bedarf und direkt verschifft wird. In 1893 betrug das Ausbringen an Monazitsand in Carolina 130 000 Pfund; 1894 546 855 Pfund; 1895 1 900 000 Pfund. In 1896 wegen des Preissturzes nur noch 17 500 Pfund. (J. Frankl.; Dingl. Pol. J. **306**. 144.) Arendt.

H. Thoms, *Ein chilesalpeterähnliches Produkt aus Südwestafrika.* Das Mineral führt den Namen *Klipzweet* oder *Boomester*. Es findet sich als Ausblühung am Gestein, und zwar auf der Unterseite überhängender Klippen, namentlich im Nomalande im Kharasgebirge und am Orangefluſs. Von den Eingeborenen wird es als Heilmittel gegen eine Reihe von Leiden sehr wertgeschätzt. Die Analyse ergab folgende Zus.: 10,39°/₀ K_2O; 27,86°/₀ Na_2O; 1,10°/₀ CaO; 0,46°/₀ Fe_2O_3; 10,54°/₀ Cl; 2,88°/₀ SO_3; 38,56°/₀ N_2O_5; 7,12°/₀ SiO_2; 2,74°/₀ H_2O. Aus diesen Zahlen berechnete Tollens folgende Gruppierung: 60,71°/₀ $NaNO_3$; 10,76°/₀ NaCl; 8,46°/₀ KCl; 2,67°/₀ $CaSO_4$; 2,85°/₀ K_2SO_4; 3,50°/₀ K_2O; 0,46°/₀ Fe_2O_3; 7,12°/₀ SiO_2; 2,74°/₀ H_2O. Es handelt sich also um einen Natronsalpeter mit den Verunreinigungen, die den natürlich vorkommenden Salpeter begleiten. (Journ. f. Landwirtsch. **45**. 263—64. 29/10. Berlin. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) Haefcke.

G. Vogt, *Zusammensetzung der Thone.* Nach einer einleitenden Besprechung der Entstehungsweise der Thone und des Ganges der chemischen Analyse derselben, welche nichts Neues bieten, bespricht Vf. das Verhalten dieser Substanzen gegen die

wesentlichsten Lösungsmittel. Er konstatiert, daſs dieselben durch h. Schwefels., durch Salpeters. von D. 1,2 im geschlossenen Rohre schon nach 2 Stdn. und auch, jedoch äuſserst langsam, durch Chlorwasserstoffs. zers. werden. Kaolin und Thone, bei 1000° geglüht, werden von HCl weit weniger angegriffen, es geht dann nur ein Drittel des vorher Löslichen in Lsg. Muscovit wird gleichfalls durch nahezu zum Sd. gebrachte Schwefels. stark angegriffen, jedoch muſs derselbe vorher fein gepulvert werden. Die anderen oben erwähnten SS. wirken auf Kaliglimmer ebenso wie auf Kaolin. Durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge wird Kaolin zers., während Quarz, Orthoklas und Muscovit kaum angegriffen werden. Den letzten Teil der Abhandlung bildet eine Anzahl von Bauschanalysen französischer Kaoline, feuerfester Thone und Töpferthone. Hierbei wird der Anteil des darin enthaltenen Kaliglimmers berechnet. Es stellte sich heraus, daſs gewisse Thone neben Kaolin noch andere Aluminiumsilikate als Kaliglimmer enthalten, und in Mergeln, z. B. in dem für die Porzellanmanufaktur verwendeten von Argenteuil, wurde die Anwesenheit eines Magnesiumsilikates von unbekannter Zus. konstatiert. — Aus seinen Unterss. schlieſst Vf., daſs das im Kaolinit enthaltene Alkali vom Muscovit herrührt, und daſs sich letzterer bei hinreichender Feinheit der Schüppchen ganz ebenso verhält, wie der chemische Thon. Besonders glimmerreich sind die Töpferthone, die sich um so plastischer erweisen, je winziger die Kaolin- und Muscovitflitter sind. (Bull. Soc. Encouragement. Mai 1897; Mon. scient. [4] **11.** II. 798—806. Referent A. Granger.)

Hazard.

A. Wichmann, *Über den Breislakit.* U. Mikr. zeigt sich das Mineral in Form haarförmiger, häufig gekrümmter Individuen, die undurchsichtig, im auffallenden Lichte zuweilen metallglänzend erscheinen. Diese Haare erreichen einige Millimeter Länge, aber im höchsten Falle 0,03 mm Breite, brechen gerade durch, besitzen also augenscheinlich basische Spaltbarkeit u. werden bei starker Vergröſserung, besonders aber in stark lichtbrechenden Medien, zum gröſsten Teil goldgelb bis gelblichbraun durchscheinend. Ihr Brechungsvermögen ist ein hohes. Als Gesteinsgemengteil kommt der Breislakit nicht vor, wohl aber als Einschluſs in Sanidinblättchen der Laven von La Scala und vom Mte. Olibano. Mit Bezug auf die Längsaxe herrscht bei gekreuzten Nikols stets gerade Auslöschung. Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar. Durch Glühen auf dem Platinblech wird Breislakit schwarz u. undurchsichtig. Vor dem Lötrohr schm. er leicht zu einer magnet. Kugel. In der Borax- oder Phosphorsalzperle zeigt er deutliche Fe-Rk., in der letztgenannten auch das Kieselskelett. Durch h. SS. wird er leicht u. vollständig unter Abscheidung von Kiesels. zers. Von h. Salpeters. werden die schwarzen, undurchsichtigen Individuen nur langsam zers. Durch Schm. in Kaliumdisulfat wird er vollständig aufgeschlossen, desgleichen durch Natriumkaliumcarbonat. Mit Salpeter u. Soda giebt er auf dem Platinblech eine schwache Mn-Rk. Fügt man auf dem Objektträger zu der salzsauren Lsg. etwas Schwefels., oder behandelt man den Breislakit direkt mit Schwefels., so scheiden sich scharf begrenzte, sechsseitige Blättchen von der Zus. des Coquimbits, $Fe_2S_3O_{12} + 9H_2O$, aus, die man übrigens auch bei einigen anderen eisenreichen Silikaten erhält. Diese Eigenschaften weisen nach dem Vf. dem Breislakit eine von allen den Arten, denen er bisher zugezählt wurde, gesonderte Stellung zu. Bestimmt man den Breislakit nach den gebräuchlichen Methoden, so stöſst man auf drei, mit denen er mehr oder minder übereinstimmt, es sind dies Orthit, Lièvrit und Fayalit. Mit letzterem ist die Übereinstimmung so groſs, daſs Vf. den Breislakit für die faserige Modifikation des Fayalits erklärt. Es ist hier zu erwähnen, daſs der Fayalit mit dem auf Klüften der Lava von 1631 an der Cupa di Sabataniello gefundenen Neochrysolith identisch ist. Was die Entstehung anlangt, so hält es Vf. mit Cross u. Iddings für wahrscheinlich, daſs der Breislakit infolge der Einw. von Gasen und Dämpfen auf das noch fl. Magma sich bildete. In Bezug auf das Auftreten des Breislakits und Fayalits ist

auf gewisse Gesetzmäſsigkeiten hinzuweisen. Beide sind bis jetzt bloſs auf Orthoklas- oder Leucitgesteinen, die reich an K sind, angetroffen worden. Ferner sind stete Begleiter Sanidin oder als dessen Vertreter Leucit, Augit u. Magnetit, sowie weiter Sodalith oder Mikrosommit, die beide 7,43, bez. 7,65% Cl enthalten. Diese Thatsachen helfen uns jedoch die Entstehung des Breislakits als eines Drusenminerals nicht erklären. Die Natur dieser Mineralien ist überhaupt eine sehr unklare, Vf. glaubt bloſs darauf aufmerksam machen zu dürfen, daſs — jedoch ohne strenge Gesetzmäſsigkeit — bei denselben zunächst die sauersten und dann die basischsten sich bilden, ein Verhältnis, welches sich bei der Ausscheidungsfolge der Mineralien in erstarrenden Magmen gerade umkehrt. (Z. Krystall. **28.** 529—44. 17/9. Utrecht.) HAZARD.

H. Baumhauer, *Neue Beobachtungen am Binnit und Dufrenoysit.* Am Binnit sind nach Vf. folgende Formen sicher beobachtet worden: {100}, {110}, {111}, {1$\bar{1}$1}, {211}, {2$\bar{1}$1}, {522}, {19·6·6}, {722}, {411}, {611}, {711}, {10·1·1}, {12·1·1}, {332}, {552}, {4$\bar{4}$1}, {321}. Fünf neuerdings zur Unters. gelangte Krystalle lieſsen hierzu noch folgende Formen erkennen: {754}, {743}, {9$\bar{4}$1}, {301}. Eine eingehende Besprechung widmet Vf. den sich in Form von Streifungen zeigenden Spuren einer natürlichen Ätzung. Er gelangt hier zu der Folgerung, daſs die 12 zu den Flächen von $\pm\frac{2O2}{2}$ senkrechten Linien diejenigen polaren Richtungen innerhalb der Binnitkrystalle darstellen, nach welchen deren Substanz dem noch unbekannten Lösungsmittel den gröſsten, resp. kleinsten Widerstand entgegensetzt. — Ein Dufrenoysitkrystall von Binu lieferte eine gröſsere Anzahl neuer Formen, welche in der folgenden Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet sind. Es wurden insgesamt beobachtet: 3 Pinakoide [{100}, {010}, {001}], 4 Pyramiden [*{223}, {111}, {221}, *{441}], das Prisma {110}, 7 Brachydomen [*{027}, *{013}, *{025}, *{049}, {012}, *{047}, {023}] und 9 Makrodomen [{014}, *{207}, *{103}, *{205}, {102}, *{407}, {203}, {101}, {201}]. (Z. Krystall. **28.** 545—52. 17/9. Freiburg i. S.) HAZARD.

C. Viola, *Das Vorkommen von Lawsonit in der Basilicata (Unteritalien).* Zwischen den Provinzen Basilicata und Calabrien in Süditalien treten massige Gesteine der Diabas- u. Gabbrofamilie von eocänem Alter auf. Die zum Labrador und Bytownit gehörenden Feldspäte dieser Gesteine sind in Saussurit, d. h. in ein Gemisch von Albit, Glimmer, Quarz und ein anderes Mineral, bald Epidot, bald Lawsonit, umgewandelt. Ferner findet sich das letztere Mineral in den metamorphosierten Gesteinen, in den Diabastuffen, namentlich reichlich aber in den umgewandelten Plagioklasen, sowie mit Quarz u. Albit in den Adern u. Drusen der Diabase. Seine stets kleinen Krystalle lassen das Prisma {110} u. das Pinakoid {010} erkennen oder bilden Rechtecke aus {100} u. {010}, deren Ecken manchmal durch {110} abgestumpft werden. Nach (010) herrscht sehr deutliche, nach (100) unvollkommene Spaltbarkeit. Zwillinge nach (110) sind ziemlich selten. Im Dünnschliff erhitzt, trüben sich die Lawsonite. Ihre mikroskopische Physiographie ist der des Andalusites sehr ähnlich, in Bezug auf das einfache Brechungsvermögen können sie leicht mit den Pyroxenen der Diabase verwechselt werden. Im Prozeſs des Dynamometamorphismus scheinen sich Zoisit u. Lawsonit gegenseitig zu vertreten. Letzterer, der übrigens von RANSOME und PALACHE (Z. Krystall. **25.** 531; C. **96.** I. 1016) zuerst aus californischen Gesteinen beschrieben worden ist, entsteht wahrscheinlich dadurch, daſs zu einem Molekül Barsowit 2 Mol. W. treten. (Z. Krystall. **28.** 553—55. 17/9. Rom.) HAZARD.

F. J. P. van Calker, *Beitrag zur Kenntnis des Pseudogaylussits und über dessen Vorkommen in Holland.* Bei Onderdendam unweit Groningen wurden 8—9 Fuſs tief in alluvialem Thonboden kugelförmige Gruppen von Pseudogaylussitkrystallen gefunden, welche nicht selten blaue Flecken von Vivianit aufwiesen, im übrigen von

gelblicher Farbe und im Inneren von gleichartig poröser, zelliger Textur waren. Ihre Oberfläche war glanzlos, rauh u. wie zerfressen, obwohl das Material eine ziemliche Härte besitzt. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° C. 0,7704% H_2O u. nach einstündigem Glühen im Kohlensäurestrom noch 1,8011%, sie hatte die unter 1. angegebene Zus., aus welcher sich die unter 2. angegebenen Verbb. berechnen lassen. Zum Vergleich ist unter 3. MARCHAND's Analyse des Vorkommnisses von Obersdorf (Sangerhausen) (J. pr. Chem. **46**. 95), unter 4. KÖHNKE's Analyse von Kating bei Tönningen in Schleswig (POGGENDORF's Annalen **53**. 144. 1841), unter 5. die ALLEN's der Thinolitic Tufa (Lahontan Basin) (U. S. Geol. Survey **2**. 749. 1877) u. unter 6. die ZIMMERMANN,s des Vorkommnisses zwischen Amt Gehren u. Königsee (Thüringen) (Med.-nat. Ges. zu Jena 1880) angegeben. Die Deutung der vorliegenden Pseudomorphosen stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Vf. giebt einen historischen Überblick über die verschiedenen Erklärungsverss. und vergleicht dann im speziellen chemisch und physikalisch den Pseudogaylussit mit dem Gaylussit u. dem Cölestin, kommt aber zu dem Resultate, dafs die Frage nach dem Mutterminerale endgültig nur durch paragenetische und geologische Verhältnisse oder durch Auffinden eines Vorkommnisses mit Resten des ursprünglichen Materiales gel. werden kann.

	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SiO_2	CO_2	SO_3	Unl. (Thon)	H_2O
1.	50,63	0,50	1,87	1,30	0,27	0,11	0,14	40,47	0,37	2,38	2,57.

	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	Na_2CO_3	K_2CO_3
2.	89,95	0,63	1,05	0,25	0,46	0,16
3.	94,37	2,02	—	—	—	—
4.	91,10	—	1,65	—	0,04	—
5.	90,08	—	2,88	—	—	—
6.	96,50	—	0,60	—	0,90	—

	NaCl	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Unl.	H_2O	Summe
2.	—	1,87	1,07	0,14	2,38	2,57	100,53
3.	—	1,15		—	1,10	1,34	99,98
4.	0,06	3,69		1,05	—	1,16	98,82
5.	—	0,71		—	3,88	1,50	99,05
6.	—	—		—	Sp.	0,90	98,90.

(Z. Krystall. **28**. 556—72. 17/9. Groningen.) HAZARD.

C. Viola, *Über Ätzfiguren am Gips.* Vf. verwandte als Ätzmittel die im Chlorbarium enthaltene Salzs. Er verd. die gesättigte Chlorbariumlsg. mit dem zwei- bis dreifachen Quantum destillierten W., ätzte aus den sicilianischen Schwefelbergwerken stammenden Gips, dessen perlmutterglänzende Flächen von {010}, durch Spaltung erzielt, die besten Resultate lieferten u. der Beobachtung zu Grunde gelegt wurden. Zunächst entstanden in wenigen Minuten feine Streifungen parallel [001], hierzu kommen nach einiger Zeit solche parallel [101], beide lassen langgestreckte Pyramiden u. schliefslich kassettierte Figuren zwischen sich entstehen, welche einseitig von zur Zone [$\bar{1}$01] gehörenden Flächen abgestumpft werden. Hiernach dürfte der Gips nicht zur prismatischen Symmetrie GROTH's, sondern in dessen domatische Klasse gehören. Aufser diesen Ätzfiguren bildeten sich noch solche von Meifselform, deren mittlerer gerader tiefer Kiel mit der Kante [001] einen Winkel von 49° einschliefst. In der nämlichen Richtung verlaufen die Figuren, welche WEISS durch Erhitzen eines Gipsblättchens erhielt. (Z. Krystall. **28**. 573—77. 17/9. Rom.) HAZARD.

S. L. Penfield und H. W. Foote, *Über Röblingit, ein neues, schweflige Säure*

und Blei enthaltendes Silikat von Franklin Furnace, N. J. (Z. Krystall. **28.** 578—580; Am. J. Science, SILLIMAN. [4] **3.** 413—15; C. **97.** I. 1224.) HAZARD.

J. H. Pratt und **H. W. Foote,** *Über Wellsit, ein neues Mineral.* (Z. Krystall. **28.** 581—87; Am. J. Science, SILLIMAN. [4] **3.** 443—48; C. **97.** II. 55). HAZARD.

Technische Chemie.

Dutremblay und **Lugan,** *Industrielle Darstellung von Sauerstoff.* — Die Fabrikation beruht auf dem Verf. von TESSIÉ DU MOTAY aus dem Jahre 1867, nach welchem mangans. Salze zuerst mit überhitztem Wasserdampf bei 500° zerlegt und dann durch Überleiten eines Luftstromes bei gleicher Temperatur wieder regeneriert werden:

$$MnO_4Na_2 + H_2O = MnO_2 + 2NaOH + O;$$
$$MnO_2 + 2NaOH + O = MnO_4Na_2 + H_2O.$$

Der Prozeſs und die dazu nötigen Einrichtungen werden beschrieben. Der gewonnene O ist ca. 94—96%ig. und frei von C-Verbb. (J. Pharm. Chim. [6.] **6.** 392 bis 396. 1/11.) V. SODEN.

Konrad W. Jurisch, *Über den Einfluſs des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation.* In dem Maſse, wie durch Einpumpen von CO_2 in die ammoniakal. Salzsoole $NaHCO_3$ ausgefällt wird, gewinnt die Mutterlauge die Fähigkeit, wieder festes NaCl zu lösen. Bei diesem „Carbonatation“ genannten Prozeſs nimmt die in Lsg. gegangene Menge NaCl an der Rk. teil und man erhält somit innerhalb einer gewissen Zeit u. innerhalb desselben Raumes mehr $NaHCO_3$ als ohne NaCl-Zusatz. Der NaCl-Zusatz während der Carbonatation soll zuerst von William GOSSAGE 1854 im Engl. Patent Nr. 422 erwähnt sein, Vf. ist jedoch der Ansicht, daſs GOSSAGE den eigentlichen Zweck des NaCl-Zusatzes nicht deutlich genug hervorgehoben hat, auch nicht über geeignete Apparate verfügte oder solche beschrieb, welche die Salzzufuhr während der Carbonatation ermöglichen. GOSSAGE hat durch den ersten NaCl-Zusatz zu einer gesättigten Lsg. von $(NH_4)HCO_3$ eine Mischung aus nahezu äquivalenten Mengen von NH_3 und NaCl bereitet, in der sich bereits durch einfache Umsetzung eine gewisse Menge $NaHCO_3$ bildete, während die verunreinigenden fremden Salze, wie Mg- u. Ca-Salze, gel. blieben. Deshalb konnte der zweite NaCl-Zusatz erfolgen. Dann begann erst die eigentliche Operation in der Trommel, d. i. die Einführung von NH_3, wodurch sich ein Teil des $NaHCO_3$ wieder löste, u. das Einpumpen von CO_2, wodurch erst die Carbonatation wirklich eintrat, die dann ohne weiteren NaCl-Zusatz beendet wurde. ERNEST SOLVAY dagegen gab in seinen Patentschriften vom Jahre 1876 und 1877 eine klare Umschreibung des Prinzips des NaCl-Zusatzes. Er hatte bemerkt, daſs ammoniakalische, mit NaCl völlig gesättigte Soole durch Aufnahme von CO_2 befähigt wird, noch mehr festes NaCl aufzunehmen. Aus dieser Thatsache zog er den Vorteil, aus derselben Laugenmenge mehr $NaHCO_3$ zu gewinnen, indem er in den oberen Teil der Kolonne mit der Salzsoole, die zur Zurückhaltung des fortgeführten NH_3 dienen sollte, suspendiertes NaCl oder selbst festes Sudsalz mittels Verteilers einführte. Das in die Kolonne eingeführte NaCl löst sich durch CO_2-Einw. auf, ehe es nach unten gelangt u. nimmt deshalb an der Rk. teil. Der NaCl-Zusatz erfolgt also vor der Carbonatation, und zwar in praxi mehr nahe der Mitte der Kolonne, als von oben her. — Vf. bespricht nun an der Hand analytischer Daten aus dem Groſsbetrieb den Einfluſs des NaCl auf die Carbonatation und auf die ammoniakalische Soole. Das Titergefälle der Mutterlauge ist der beste Indikator für die Ausnutzung des NH_3 und die Ausbeute an $NaHCO_3$ und dieses

Titergefälle betrug z. B. beim Arbeiten mit NaCl-Zusatz 85,1%, gegenüber 69,7%, wenn der NaCl-Zusatz unterblieb. Auch ohne NaCl-Zusatz läfst sich jedoch das Titergefälle sehr weit treiben, und man kann den NaCl-Zusatz durch Erhöhung der Türme ausgleichen. Beim Arbeiten mit NaCl-Zufuhr in den Türmen ist nach Vf's Ansicht ein geringer Überschufs an NH_3 über den „freien Titer“ von 10 ccm entsprechend 43—44 ccm $^1/_2$ N.-H_2SO_4 zu empfehlen, während man beim Arbeiten ohne NaCl-Zusatz häufig unter dem Sättigungspunkte bleibt. (Schlufs folgt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 688—91. 1/11. Chalottenburg. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

Richard Zsigmondy, *Über silberhaltige Lüster auf Glas.* Verf. teilt in Verfolg von Verss. zur Darst. silberhaltiger Lüster auf Glas (s. Dingel. Pol. J. **266**. 364; C. **88**. 154) mit, dafs es ihm gelungen sei, eine sichere B. derselben zu erzielen. Es gelang, verarbeitbaren Gläsern genügende Mengen von Silberoxyd einzuverleiben, so dafs bei der Reduktion ein hinreichend intensiver Lüster zu tage trat. Es wurden Borate, Silikate und Borosilikate untersucht. Dabei zeigte sich, dafs neben Bleiborat (PbB_4O_7) auch Kadmium- u. Wismutborat sich mit $AgNO_3$ (ca. 3—6%) verschmelzen lassen zu Gläsern, die bei der Reduktion mit Alkoholdampf schöne Lüster geben; andere Borate wie die des Ba, Ca, Ce, Zn eigneten sich nicht. Von den reinen Silikaten vermögen nur die Kaliumbleigläser zur Lüstererzeugung ausreichende Mengen von Silber aufzunehmen, z. B. K_2O, PbO, 6SiO_2; aber die Erscheinung ist nicht so glänzend wie bei den Boraten. Verwendbare Gläser, die sehr schönen Lüster annehmen, erhält man bei dem Zusammenschmelzen von Natriumbleiborat mit Kaliumbleisilikat unter Zusatz von ca. 1,2% $AgNO_3$; auch Schmelzgläser u. gefärbte Gläser mit prachtvollem Gold- oder Silberglanz lassen sich gewinnen. — Verf. nimmt an, dafs der Ag ursprünglich in Form von Boraten oder Silikaten in dem Glase vorhanden ist und nur an der Oberfläche durch die Reduktion bei passender Temperatur in metallisches Ag übergeht, das dann im auffallenden Lichte spiegelt, im durchfallenden dem Glase eine gelbe, rote, graue oder blaue Farbe verleiht. Erhitzt man die Gläser zu hoch, so zerfällt das Silbersilikat, bezw. Borat durchweg u. macht das Glas grau und opak. Die zur Verwendung kommenden Gläser dürfen also weder zu streng flüssig sein, noch aber auch zu leichtflüssig, weil sonst die feinen Silberteilchen, die durch die Reduktion in der ganzen Oberfläche ausgeschieden u. im Glase gelöst sind, die Möglichkeit haben, sich zu gröfseren Aggregaten zusammen zu ballen, so dafs statt eines Spiegels eine Trübung zu stande kommt. (Dingl. Pol. J. **306**. 68—72. April.) Rassow.

Richard Zsigmondy, *Über Silberlasur und die Ursache des ungleichartigen Verhaltens der Gläser beim Lasieren.* Das Lasieren des Glases hat den Zweck, dasselbe gelb zu färben, und geschah bisher so, dafs das zu färbende Glas mit einem Gemenge von Silberoxyd oder Chlorsilber u. Thon bestrichen u. hierauf im Muffelofen auf dunkle Rotglut erhitzt wurde. Nach dem neuen Verf. des Vf. wird das Glas in eine silberoxydhaltige Schmelze von leicht schmelzbaren Phosphaten getaucht. Vf. untersucht zahlreiche Gläser auf ihr Verhalten hierbei u. findet, dafs nur solche Gläser Gelbfärbung annehmen, welche reduzierende Substanzen, im wesentlichen Eisenoxydul, metallisches Blei oder arsenige S. enthalten. Nach den Unterss. des Vf. wird Silber nicht oder nur schwer, Silberoxyd dagegen leicht vom Glas aufgenommen. Hiernach ist der Vorgang so, dafs Silberoxyd vom Glas gel. u. im Glase reduziert wird, so dafs die Gelbfärbung von metallischem Silber bewirkt wird. Vf. giebt eine Tabelle des Verhaltens von 32 Glassorten. (Dingl. Pol. J. **306**. 91—95.) Posner.

Edward Keller, *Zusammensetzung und Bildung von Rückständen in elektrolytischen Kupferraffinerien.* Man giefst das Rohkupfer in Anodenplatten von 1 bis $^1/_2$ Zoll Dicke und 6—8 Quadratfufs Oberfläche und hängt diese abwechselnd mit

dünnen Streifen reinen Cu als Kathoden in Abständen von 2 Zoll ein; die Zahl der Kathoden ist um eine höher, als die der Anoden. Der Elektrolyt — eine Lsg. von 3% Cu als Sulfat und 6% freier H_2SO_4 — wird auf gleichmäßiger Dichte gehalten. Jede Anode ist mit dem Konduktor vom positiven Pol der Dynamomaschine, jede Kathode mit dem negativen Pol verbunden. Der Strom muß von der Anode durch den Elektrolyt zur Kathode gehen, von ersterer Cu l. u. auf letzterer niederschlagen. Neben diesem „multiplen System" ist in neuerer Zeit auch das „Reihensystem" in Gebrauch. Die Edelmetalle und die Verunreinigungen von den gel. Anoden fallen zu Boden der Zellen und bilden dort ein Sediment. Im Jahresmittel, bezw. im Vierteljahresmittel zeigten solche Rückstände folgende Zus.:

	Ag	Au	Cu	Pb	Bi	Sb
1a.	53,894	0,296	11,010	0,910	3,930	6,250
2a.	55,150	0,198	13,820	2,070	0,340	2,440

	As	Se	Te	SO_4	H_2O	Fe
1a.	2,107	0,394	1,174	5,268	2,365	—
2a.	1,090	0,718	0,892	10,680	2,604	0,800.

Die entsprechenden Kupferanoden enthielten folgende Mengen an Begleitmetallen:

	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Se + Te
1b.	99,3	0,0093	0,0320	0,0651	0,0585	0,0098
2b.	99,4	—	0,0035	0,0510	0,0180	—

An den Schlamm geben die Anoden vollständig ab: Ag, Au, Se und Te, die übrigen Bestandteile verteilen sich wie folgt auf Schlamm und Lsg.:

	Anode 1 b. Prozente	Vom ursprünglichen Gehalt in der Anode gehen in den Rückstand Prozente	Vom ursprünglichen Gehalt in der Anode gehen in die Lsg. Prozente
Cu	99,3	0,07	99,93
Bi	0,0320	78,22	21,78
Sb	0,0651	61,14	38,86
As	0,0586	22,90	77,10

(Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 778—82. Oktober. [Juli.] Baltimore. Copper Works.)
HEFELMANN.

E. D. Campbell und **S. C. Babcock**, *Weitere Studie über den Einfluß der Hitze und des Kohlenstoffes auf die Löslichkeit von Phosphor im Stahl.* Vff. setzten ihre früheren Versuche (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 719; C. **97**. I. 18) fort, diesmal unter Benutzung eines genauen LE CHATELIER'schen Pyrometers, welches bei einem mutmaßlichen Fehler von nicht $>5^0$ die Proben auf 1100° zu erhitzen erlaubte. Die analytische Methode wurde insofern abgekürzt, als nur der l. P in einer schwach sauren $HgCl_2$-Lsg. bestimmt wurde. Hierbei spielt die Dauer der Einwirkung keine störende Rolle mehr. Aus den Verss. geht klar hervor, daß P wie C im Stahl in wenigstens zwei verschiedenen Formen auftreten kann, und daß der Einfluß des P auf das physikalische Verhalten des Stahls ebenso sehr von der Verbindungsform wie von der absoluten Menge desselben abhängig ist. Auf die verschiedenen Verbindungsformen des P mit ihrem verschiedenen Einfluß auf die Brüchigkeit sind wahrscheinlich die augenfälligen Abweichungen in den Angaben der Metallurgen zurückzuführen. Beim Abschrecken hoch erhitzter Stahlproben sinkt die Löslichkeit des P in saurer $HgCl_2$-Lsg. erstens mit steigender Erhitzungstemperatur z. B. von 68,8

bis auf 30% bei einem C-Gehalt von 0,37%, zweitens aber, und zwar rapider, mit steigendem C-Gehalt, z. B. von 719—1023° bei 1,22% C von 90 auf 15%. Bei einem C-Gehalt von 0,10% wirkt der Erhitzungsgrad kaum auf die Löslichkeit des P ein, die sich auf 68—72% bezifferte. Durch hohes Erhitzen auf 900—1000° u. langsames Abkühlen wurden bei C-Gehalten von 0,10 und 0,37% 83, bezw. 85,6% des P l. in saurer $HgCl_2$-Lsg., bei einem C-Gehalt von 1,22% dagegen der gesamte P. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 786—87. Okt. [29/6.] Michigan. Lab. of Analyt. Chem. Univ.) HEFELMANN.

F. Foerster, *Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässerigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids.* (*Berichtigung.*) In dem Referate S. 876 Zeile 6 mufs es heifsen: Das Elektrolytnickel enthält immer Eisen und Kobalt, die jedoch, selbst in gröfseren Mengen, die Entstehung von gut metallisch aussehenden Ndd. nicht stören, auf Zusatz von organischen SS. und überschüssiger Natronlauge lassen sich allerdings nach BASSE und SELVE, sowie Verss. von VORTMANN Eisen und Kobalt vor dem Nickel abscheiden. ROTH.

N. Devisse, *Das Rösten von manganhaltigen Carbonaten und ihre Untersuchung.* Reines Mangancarbonat würde von selbst unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Mangansuperoxyd übergeführt werden. Da aber dem Erze immer noch andere Carbonate beigemengt sind, so mufs man künstliche Wärme zuführen. Es wird die Ausführung des Röstprozesses in Haufen, Kilns oder Schachtöfen beschrieben. Bei der Rk. von Manganosalzen mit Permanganat müssen fremde Basen zugegen sein, damit das gesamte Mangan in Form von Verbb. dieser Basen mit der manganigen S. ausfällt. Fehlen die fremden Basen, so fällt ein Teil des Mangans als Manganosalz der manganigen S., $MnO_2 \cdot MnO$. (Rev. univ. d. Min. et de la Metallurgie. [3] **29**; Chem. News **76**. 212—13. 29/10.) BODLÄNDER.

A. Liversidge, *Die krystallinische Struktur von Gold- und Platinnuggets und von Goldgufsstücken.* Als „nuggets" werden die gröfseren Klumpen von Edelmetall bezeichnet, die sich auf Goldseifen finden. Es wird vielfach angenommen, dafs diese „nuggets" sich auf der Seife durch Ansatz von Gold aus Lsgg. gebildet hätten. Um die Frage nach der Entstehung der nuggets zu entscheiden, hat der Vf. eine gröfsere Anzahl nuggets durchnitten und geätzt, wozu meist konz. Salpeters. verwendet wurde. Die nuggets enthielten oft Einschlüsse von Brauneisenstein, Quarz und Thon. Die zahlreichen Reproduktionen der Photographien, welche die Arbeit illustrieren, ergeben, dafs die nuggets keine auf allmählichen Absatz aus Lsgg. deutende konzentrische Schichtung zeigen. Alle nuggets sind deutlich krystallinisch. Das schliefst aber nicht aus, dafs die nuggets aus Lsgg. bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ausgeschieden sind. Die Einschlüsse von wasserhaltigen Mineralien, wie Brauneisenstein, deuten auf diese Entstehungsart. Die künstlichen Goldgufsstücke zeigen zwar auch krystallinische Struktur; daraus folgt aber noch nicht für die nuggets die Entstehung aus dem Schmelzflufs. Wahrscheinlich sind die nuggets in den Goldgängen entstanden u. haben bei deren Zerstörung u. bei dem Transport auf die Seifen die abgerundete Form erhalten. (J. Chem. Soc. London **71**. 1125—31. Oktober.) BODLÄNDER.

Heinr. Pauli, *Das Cassel-Hinmann-Verfahren zur Extraktion von Gold.* Das Erz wird zerkleinert, totgeröstet u. dann auf einem Filtrierbett aus Kieseln u. Sand mit verd. Schwefels. befeuchtet u. mit einer alkalischen 2%ig. Lsg. von Bromnatrium und bromsaurem Natrium 3—5 Stunden ausgelaugt. Das nach der Gleichung:

$$NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3H_2O + 6Br$$

freiwerdende Brom in statu nascendi besitzt eine bedeutend stärkere Angriffsfähigkeit als käufliches Brom. Aufserdem wird der umständliche Transport freien Broms ver-

mieden. Das Goldbromid wird in der Lauge in 6 m hohem Turm durch einen Gegenstrom von Chlor in Chlorid umgewandelt, das freiwerdende Brom in einem zweiten Turm von Alkalihydrat absorbiert und teilweise hier, teilweise bei weiterem Erhitzen zu einem neuen Kreislauf regeneriert:

$$2NaOH + 2Br = NaBr + NaBrO + H_2O$$
$$3NaBr + 3NaBrO = NaBrO_3 + 5NaBr.$$

Die Laugereiresultate sollen vorzüglich sein, und der Bromverlust nur 4% betragen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **56**. 379—80. 5/11.) POSNER.

A. Herzfeld und **K. Stiepel**, *Bei welcher Temperatur soll die Knochenkohle geglüht werden?* Vff. verwandten zu ihren Unterss. eine frische Knochenkohle in erbsengrofsen Stücken von folgender Zus.: 8,2% C; 0,2% Unl. (Sand, Thon); 9,5% $CaCO_3$; 0,02% CaS; 0,02% $CaSO_4$. Beim Brennen unter Luftabschlufs zeigte sich, dafs die Temperatur, bei welcher eine deutlich hervortretende Schwefelcalciumbildung eintritt, zwischen 750° und 850° C. liegt. Da gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt abgenommen hat, so wird die Reduktion im Sinne der Gleichung:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

verlaufen. — Glühen im Kohlenoxydgasstrom ergab, dafs CO schon bei bedeutend niederer Temperatur — nämlich unter 600° — die B. von CaS veranlafst. Glühen von Knochenkohle in einer Kohlensäure-Wasserdampfatmosphäre zeigte, dafs zunächst Wassergas entsteht, d. h. ein Gemenge von CO u. H, u. dafs eines dieser Gase oder auch beide bei den niederen Temperaturen bereits den Gips zu reduzieren vermögen. Das aus dem Gips gebildete CaS wird dann sogleich weiter zu $CaCO_3$ zers., indem Wasserdampf und CO_2 darauf einwirken. — Endlich wurde die Knochenkohle in einer Luftwasserdampf-Atmosphäre gebrannt. Schon unter 700° C. trat eine bedeutendere Schwefelcalciumbildung ein. — Für die Praxis schliefsen die Vff. aus ihren Verss., dafs die Schwefelcalciumbildung in der Knochenkohle sich am ehesten wird vermeiden lassen, wenn man 1. den Glühprozefs bei möglichst niederer Temperatur vornimmt, womöglich unter 750° C.; 2. dafür Sorge trägt, dafs nur wirklich trockene Knochenkohle in die Glühcylinder gelangt, da die Ggw. des W. die B. des CaS auch bei niederer Temperatur ganz aufserordentlich begünstigt, u. 3. behufs Kontrolle der Glühcylinder möglichst häufig pyrometrische Messungen vornimmt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 921—26. Berlin.) HAEFCKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* Der vorliegende Teil enthält eine sehr eingehende kritische Litteraturübersicht. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **20**. 540—43. Oktober. München.) HEFELMANN.

R. Kayser, *Über den Gehalt der Weine an schwefliger Säure.* Flaschenreife Pfälzer Weifsweine aus den Jahren 1886 bis 1894 wurden nach dem Verf. M. RIPPER's (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 12. 35; C. **95**. I. 566. 815) auf ihren Gehalt an freier SO_2, aldehydschwefliger S. und Gesamt-SO_2 untersucht. Die bisherigen Beobachtungen RIPPER's u. a. fanden durch Vf.'s Befunde ihre volle Bestätigung. Der Gehalt flaschenreifer Weine an freier SO_2 war in allen Fällen minimal, falls ein solcher überhaupt vorhanden war. Da nun für die physiologische Beurteilung des Gehaltes der Weine an SO_2 nur der Gehalt an freier SO_2 in Betracht zu ziehen sein dürfte, so erscheint es als unzulässig, aus dem Gehalt eines Weines an Gesamt-SO_2 nach dieser Richtung hin Schlüsse zu ziehen, bei dem die physiologische Wirkung der freien SO_2 zu Grunde gelegt wird, was auch heute noch von sanitätspolizeilicher Seite gelegentlich zu geschehen pflegt. (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 513—14. 24/10. [8/10.] Nürnberg. Öff. Lab. Vf.'s.) HEFELMANN.

D. Holde, *Der Reinheitsgrad handelsüblicher, pflanzlicher und tierischer Öle und Fette.* Vf. bringt im Anschlufs an frühere Mitteilungen (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **13**. 170; C. **95**. II. 620) eine Übersicht über diejenigen Resultate, welche in den Jahren 1895 und 1896 bei der amtlichen Prüfung verschiedener vegetabilischer und animalischer Fette u. Öle erhalten worden sind. In vier Tabellen sind die Resultate der Unterss. zusammengestellt, welche sich erstrecken auf: Herkunft; äufsere Erscheinungen im Reagensglas; D. bei 20° C.; Flüssigkeitsgrad (ENGLER) bei 20° C. (W. von 20° C. = I); Verhalten in der Kälte im Reagensglas; Jodzahl; Verseifungszahl; Säuregehalt, % Öls.; Mineralöl (qualit. Probe); Sesamölprobe nach BAUDOUIN; Harzöl- und Harzrk.; Konsistenz in dünner Schicht bei 50° C.; Befund. — Betreffs der Jodzahlbestimmung ist gegen früher insofern eine Änderung eingeführt, als statt der früher üblichen 2-stündigen Einwirkungsdauer der Jodlsg. eine 24-stündige Einwirkungsdauer unter Abschlufs des direkten Tageslichtes angewandt ist. Man macht sich durch Anwendung der langen Versuchsdauer unabhängig von den starken Veränderungen der HÜBL'schen Lsg. im Anfang des Stehens, welche die Höhe der Jodzahl beeinflussen. Die WALLER'sche Modifikation der HÜBL'schen Lsg. empfiehlt Vf. nicht. (Chem. Rev. Fett und Harz.-Ind. **4**. 271—76. 20/10. Charlottenburg.)
HAEFCKE.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* (Fortsetzung zu **97**. II. 448.) Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER und Co.: *Sulfon-Säureblau B u. R* werden bei Ggw. von Sulfat und Essigs. gefärbt, nur für Wolle. *Diamantflavin G* wird jetzt in fester Form in den Handel gebracht. *Säureviolett R, 2R und 3R*, für Wolle und Seide, haben vor älteren Marken den Vorteil, durch einen Überschufs von S. nicht harzig gefällt zu werden. *Säuregrün 3B* wird für Halbwolle empfohlen. *Phenolschwarz SS* ist ein Säurefarbstoff. *Alizarincyaningrün E en pâte* giebt auf chromierter Wolle Töne von vorzüglicher Lichtechtheit. Die Marke *K* ist infolge ihrer guten Löslichkeit besonders für den Wolldruck geeignet. *Azogrenadin S* giebt eine reinere Nuance als die frühere Marke *L*. Seide wird von demselben fast nicht angefärbt, u. der Farbstoff ist daher zur Erzielung von Changeanteffekten auf Halbseide geeignet. *Benzogrün G*, ein Baumwollfarbstoff wird auch für Halbseide und Halbwolle empfohlen. *Neutoluylenbraun B, M u. BBO* sind billige Marken. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Columbiabraun R* ist ein sehr ergiebiger Farbstoff, dabei walk-, alkali- u. säureecht, ziemlich lichtecht, aber nicht chlorecht. Es läfst sich auf der Faser diazotieren und weiter entwickeln. Ein waschechtes Blau läfst sich mit *Sambesiblau D* erzielen, wenn man dasselbe auf der Faser diazotiert u. mit β-Naphtol entwickelt. Schöne schwarze Töne werden erhalten mit *Wollschwarz 6B, 4B, 4BF und B*, unter Zusatz geringer Mengen *Mandarin G extra*, *Curcumeïn extra* oder *Guineagrün B* Manufacture Lyonnaise de matières colorants: *Wollrot BS* wird im Ein- oder Zweibadverfahren mit Dichromat gefärbt. Es liefert blaurote, walkechte Färbungen u. wird besonders zur Kombination mit Anthracenfarbstoffen empfohlen. *Anthracengelb R* ist etwas mehr orange als die älteren Marken. Eine ganz neue Gruppe von Wollfarbstoffen sind die *Lanacylfarbstoffe*. Sie sind besonders für Stückfärberei bestimmt. Sie werden unter Zusatz von Sulfat u. Essigs. oder mit Ammonacetat gefärbt. Es kommen bisher auf den Markt *Lanacylblau BB und R, Lanacylmarineblau B und Lanacylviolett B.* Für die Erzeugung von Modefarben auf Wolle wird *Azoorseille BO* empfohlen, ebenso auch das *Cyanol HC.* Neue Baumwollfarbstoffe sind *Diaminstahlblau L, Diaminschwarzblau R, Oxydiaminviolett B und Diaminazoschwarz B.* Letzteres kann auf der Faser weiter entwickelt werden u. zeichnet sich durch grofse Farbkraft aus. *Diamineralschwarz B* ist ein substantives Schwarz, welches durch Nachbehandeln mit Dichromat und Kupfervitriol eine bisher nicht erreichte Echtheit erhält. (Mon scient. [4] **11**. II. 730—34. Oktober.) MUHLERT.

R. Zaloziecki, *Beiträge zur Kenntnis des chemischen Verhaltens der Erdöle. I. Mitteilung. Einwirkung der Schwefelsäure auf Erdöle.* Die mit galizischen und russischen Rohölen angestellten Verss. ergaben, dafs durch H_2SO_4 nicht nur ansehnliche Mengen von Harzteeren ausgeschieden werden, sondern dafs auch dabei ein bedeutender Teil des Erdöles selbst polymerisiert wird. Diese Polymerisation findet auf Kosten der ungesättigten KW-stoffe statt, welche sich alsdann zum Teil in der H_2SO_4 auflösen. Die H_2SO_4 absorbiert fast nur von den über 300° sd. Anteilen des Erdöles. Dafs trotz der Wegnahme dieser hochsd. Anteile die mit H_2SO_4 behandelten Erdöle nicht wesentlich reicher an niedriger sd. KW-stoffen sind, wie die rohen Erdöle, erklärt sich eben durch die B. von polymerisierten KW-stoffen mit höherem Kp. Hieraus folgt, dafs durch H_2SO_4 eine praktische Mehrausbeute an Brennpetroleum nicht erzielt werden kann. Dagegen ist die Vorreinigung der Roherdöle mit H_2SO_4 auf die Schmieröldestillate von günstigem Einflufs, indem dieselben, durch die Polymerisation der leichteren Schmieröldestillate zu schwereren, eine gröfsere Viskosität erhalten und aus den mit H_2SO_4 gereinigten Erdölen viel reiner, als aus den rohen Erdölen abgeschieden werden. Zur Reinigung genügt ein Zusatz von 5% H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Die Übertragung dieser Reinigungsmethode auf den Grofsbetrieb dürfte infolge technischer Schwierigkeiten und gröfserer Verluste durch Vermehrung des Säureteers auf einige spezielle Fälle in der Schmierölfabrikation beschränkt bleiben. — Der Vf. glaubt, dafs der durch Einw. von H_2SO_4 auf Rohöl entstehende „Rohölsäureteer" in der Asphaltlackfabrikation zu verwenden ist. (Z. angew. Ch. **1897**. 587—92. 15/9. [Juli.] Lemberg. Landesversuchsstat. f. Petroleumindustrie.) v. Soden.

R. Zaloziecki, *Beiträge zur Kenntnis des chemischen Verhaltens der Erdöle.* II. Mitteilung. Veränderungen der Erdöle durch Wärme und Druck. Vf. fand, dafs Erdöle durch blofses Erhitzen (Destillation) und durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren unter Druck Veränderungen erlitten, welche schon durch das Verhalten gegen konz. Schwefels. nachzuweisen sind. Die destillierten Erdöle (Temperatur etwa 300°) zeigten im Vergleich zu den nichtdestillierten eine Abnahme der durch Schwefels. absorbierbaren Bestandteile, während man doch eigentlich die B. ungesättigter Prodd. und damit eine Anreicherung der l. Bestandteile erwarten sollte. In der That tritt auch zunächst, wie Vf. an zwei Beispielen zeigt, eine derartige Einw. auf; das Unlöslichwerden dagegen beruht nach dem Vf. darauf, dafs gewisse Erdölkohlenwasserstoffe durch die Wärme polymerisiert werden und so der Absorption der Schwefels. entgehen. Durch Unterss. verschiedener Fraktionsprodd. sucht Vf. diese Ansicht zu bestätigen. Beim Erhitzen der Erdöle in zugeschmolzenen Röhren auf 200—250° findet fast durchweg eine Zunahme der durch Schwefels. l. Bestandteile statt, und rührt dies nach dem Vf. davon her, dafs beim Erhitzen unter Druck intramolekulare Umlagerungen, Isomerisationen in der Weise eintreten, dafs die nicht zur Paraffinreihe gehörigen gesättigten KW-stoffe in ungesättigte übergehen, wahrscheinlich wohl die Naphtene in die Olefine. Doch kann auch ein anderes Isomerieverhältnis zwischen Naphtenen und Olefinen bestehen und hierbei in Betracht kommen, Vf. weist auf den neuerdings von Berthelot u. Tanatar aufgebrachten Begriff der „dynamischen Isomerie" hin. (Z. angew. Ch. **1897**. 619—23. 1/10. [Juli.] Landesversuchsstation f. d. Petroleumindustrie. Lemberg.) Roth.

H. Bunte, *Zur Theorie des Gasglühlichts.* Vf. geht von der Thatsache aus, dafs im elektrischen Ofen die Lichtemission des Kohlenstoffes nicht wesentlich von der der seltenen Erden abweicht, und dafs eine sogen. Erdlegierung aus 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd ebenfalls kein anderes Verhalten zeigt. Die sogen. Lichtemissionstheorie des Glühkörpers ist demnach nicht zutreffend. Das starke Leuchten ist vielmehr auf eine Kontakt- oder katalytische Wirkung zurückzuführen; dieselbe läfst

sich dadurch zeigen, dafs der betreffende Körper die Temperatur, bei der sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen, herabsetzt. Thoroxyd wirkt gar nicht katalytisch, am stärksten Ceroxyd, auch Platin, Iridium u. s. w. Unter der Wirkung einer katalytischen Substanz wird die Verbrennung beschleunigt und lokal eine sehr hohe Temp. und damit starkes Leuchten erzeugt. Ceroxyd allein sintert zu einer dichten, die Wärme relativ gut leitenden Masse zusammen. Um dieses Sintern zu verhindern, mufs man das Ceroxyd auf einem äufserst fein zerteilten und feuerbeständigen, unschmelzbaren Material, das aufserdem die Wärme schlecht leitet, in die Flamme bringen. Ein solcher Stoff ist aber das Thoroxyd; beim Glühen des Thornitrates bildet sich unter Aufschäumen ein äufserst leichter, feinzerteilter, zarter Rückstand, der in dem fertigen Glühstrumpf die Ceroxydteilchen wie in einem Netzwerk enthält und am Sintern verhindert. Die Berechnung ergiebt, dafs eine Gasflamme von 150 l Konsum in 1 Stunde höchstens 5 g Kohlenstoff ausscheidet, der erglüht und die Flamme zum Leuchten bringt, d. h. etwa 0,1 mg im Flammenvolum; somit eine sehr geringe Menge fester Substanz. Es erscheint daher nicht wunderbar, dafs eine etwa 50 mal gröfsere Menge Ceroxyd eine intensivere Wirkung zu erzielen im stande ist. Nach dieser Theorie wird es auch erklärlich, weshalb durch Steigung der Temp. bei rascherer Verbrennung — also bei Anwendung von Prefsgas, von Denayrouze-Brennern etc. — die Intensität des Leuchtens erhöht wird. (Dingl. Pol. J. **306**. 143.)

Arendt.

F. Knapp, *Die wissenschaftlichen Anschauungen über die Gerbeprozesse in ihrer Entwicklung*. Leder ist keine chemische Verb. der tierischen Haut mit dem Gerbstoff. Die Fixierung des Gerbstoffs beruht nur auf der Flächenanziehung, welche die Faser ausübt; die dadurch bewirkte Umhüllung verhindert das Zusammentrocknen der Fasern, so dafs statt der hornartigen M., in die Häute beim Lagern übergehen, das geschmeidige Leder entsteht. Das Gerben ist kein chemischer, sondern ein physikalischer Prozefs. Bei der Sämischgerberei ist die umhüllende Substanz ein durch Einw. der Luft entstehendes Oxydationsprodukt des Thrans, der zur Tränkung des Leders verwendet wird. Die Weifsgerberei beruht auf Fixierung von aufquellbaren Verbb. der Thonerde mit dem Kleber des Mehles u. den Eiweifsstoffen des Eigelbes und ferner Öl des Eigelbes; die anderen Zusätze, Kartoffelmehl und Kochsalz, haben nur den Zweck, die Operationen zu erleichtern. Die Mürbheit, das „Verbranntsein“ des Leders beruht auf dem Vorhandensein krystallinischer Stoffe (Gips etc.), welche die Faser umhüllen und brüchig machen.

Der Ersatz der althergebrachten Gerbemittel durch neue ist mit der wissenschaftlichen Erkennung des Gerbeprozesses versucht worden. Man hat an Stelle von Aluminium-, Eisenoxyd- und Chromoxydverbb. verwandt, ferner für Mehl und Eigelb Blut u. Harn. In die Praxis eingebürgert hat sich bis jetzt aber nur das Chromleder. (Festschrift der Techn. Hochschule zur Naturf.-Vers. **1897**. 155—66. Braunschweig.)

Rassow.

Bibliographie.

Altschul, J., Nach Autoren benannte Reaktionen und Reagenzien. Auf Grund der Sammlung von A. Schneider neu bearbeitet und erweitert. Mit Nachtrag I. Berlin 1897. gr. 8. XXXII und 20 SS. Mit Schreibpapier durchschossen. Mark 0,80.

Becker, H., Manuel d'Electrochimie et d'Electrométallurgie. Paris 1897. gr. in-8. 520 pg. av. 2 planches et 141 figures. Mark 8,50.

Bonna, A. E., Sur quelques Progrès récents de l'Electrochimie. Genève 1897. 8. 54 pg. Mark 0,50.

Festschrift der Herzogl. Technischen Hochschule Carolo-Wilhelmina, dargeboten den naturwissenschaftlichen Teilnehmern an der 69. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte vom Herzogl. Braunschweig. Staatsministerium. Herausgegeben von H. Beckurts. Braunschweig 1897. gr. 8. V und 464 SS. mit 2 Tafeln und Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

Fritzsche, P., Die Untersuchung und Bewertung der Brennstoffe. Leipzig 1897. gr. 8. VI u. 128 SS. mit 15 Tabellen u. 23 Holzschnitten. Mark 3,75.

Godos, L., Manual de Fabricacion industrial de Chocolate. Madrid 1897. 8. Mark 4.

Hampe, W., Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 4., verbesserte und vermehrte Auflage. Clausthal 1897. 8. Mark 4,80.

Hénocque, A., Spectroscopie biologique, Spectroscopie des organes, des tissus, des humeurs. Paris 1897. 8. av. figures. Mark 2,20.

Jaksch, K. v., Die Vergiftungen. (Chemisch gruppiert.) Wien 1897. gr. 8 mit 29 Holzschnitten. Mark 14.

Joly, A., Eléments de Chimie (Notation atomique). 5. édition. Paris 1897. 8. III. et 355 pg. av. figures. Mark 2,80.

Kippenberger, C., Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Unterss. Berlin 1897. 8. XII und 266 SS. mit 18 Holzschnitten. Leinenband. Mark 6.

Koninck, L. L. de, Qualitative und quantitative chemische Manipulationen. Zur Vorbereitung für das systematische Studium der chemischen Analyse. Nach der 2. französischen Auflage übersetzt von A. Westphal. Berlin 1897. 8. XII u. 109 SS. mit 22 Holzschnitten. Leinenband. Mark 2,60.

Louguinine, W., Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind. Berlin, B. Friedländer & Sohn, 1897. gr. 4. 112 SS. mit 4 Tafeln in fol. u. 21 Abbildungen. Mark 10.

Mach, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 2. (unveränderte) Aufl. Leipzig 1897. 8. VII und 344 SS. mit 46 Abbildungen. Mark 5.

Naumann, A., Die Chemikerprüfung. Gieſsen 1897. gr. 8. 64 SS. Mark 1.

Nessler, J., Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. 7., vermehrte Auflage, mit Anhang: Grundsätze für die Behandlung des Obstweines u. Weinessigs. Stuttgart 1898. 8. VIII u. 483 SS. mit 52 Holzschnitten. Mark 6.

Nietzki, R., Chemie der organ. Farbstoffe. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1897. 8. X u. 344 SS. Leinenband. Mark 8.

Ostwald, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage. (2 Bände in 3 Teilen.) Band 2. Teil 2: Verwandtschaftslehre. (In 4—5 Lieferungen.) Liefg. II. Leipzig 1897. gr. 8. SS. 209—416 mit 31 Holzschnitten. Mark 5.

Prianischnikow, D., Über den Eiweiſszerfall bei der Keimung. Moskau 1895. gr. 8. 61 SS. mit 2 Tafeln. — In russischer Sprache. Mark 4.

Puerta, G. de la, Tratado de Quimica inorganica, con aplicaciones á la Farmacia é Industria y principios generales de Analisis conforme con las teorias modernas. 2 tomos. Madrid 1897. 4. 636 et 605 pg. av. 1 portrait et figures. Mark 25.

Reimann, M., Färberei der Baumwolle und der anderen vegetabilischen Faserstoffe. Deutsch u. Französisch. 3., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Berlin 1897. Lex. 8. V u. 162 SS. mit 6 Tafeln gefärbter Muster. Leinenband. Mark 10.

Rüdorff, F., Grundriſs der Chemie. 11. Auflage. Berlin 1897. gr. 8. VIII und 274 SS. mit 1 Spektraltafel u. Holzschnitten. Mark 3,70.

— Anleitung zur chemischen Analyse für Anfänger. 9. Auflage. Berlin 1897. gr. 8. 48 SS. Mark 0,60.

Rümpler, A., Die käuflichen Düngestoffe, ihre Zusammensetzung, Gewinnung und Anwendung. 4., neu bearbeitete Auflage. Berlin 1897. 8. VIII u. 248 SS. mit 32 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Saint-Upéry, U., Création de Nitrières artificielles, ou les moyens de s'emparer de l'Azote de l'Air. Tarbes 1897. 8. 16 pg. Mark 1,50.

Schmitt, C. E., Les Extraits pharmaceutiques. Considérations critiques sur leur préparation, leur classification, leurs caractères généraux, leurs usages etc. 2. édition. Lille 1897. 8. 16 pg. Mark 1.

Soler y Sanchez, J., Analisis y Ensayos de los Alimentos, de las Bebidas y de los Condimentos. Alicante 1897. 4. 389 pg. av. 55 figures. Mark 6,50.

Spaeth, E., Die chem. und mikroskop. Untersuchung des Harnes. Leipzig 1897. 8. XII und 340 SS. mit 1 Spektraltafel und 63 Abbildungen. Mark 7,20.

Voit, E., u. Heinke, C., Elektrotechnisches Praktikum. Hilfsbuch für Studierende der Elektrizität. (In 2 Teilen.) Teil II: Wechselstrommessungen und magnetische Messungen, von C. Heinke. Leipzig 1897. 8. Mit Abbildungen. Leinenband. Mark 8.

Teil I: Gleichstrommessungen und photometrische Messungen, von E. Voit, in Vorbereitung.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur weiteren Reinigung von mit rauchender Schwefelsäure behandelten Erd-, Schwelteer- und Steinkohlenteerölen, bezw. Destillaten derselben.* Bei der Anwendung rauchender Schwefels. zur Reinigung von Erdölen oder deren Destillaten ergab sich der Mifsstand, dafs namentlich Schweröle und gekrackte Öle dunkel gefärbt waren u. einen unangenehmen Geruch besafsen. Diese Erscheinung wird durch bei der Einw. der rauchenden Schwefels. entstehende Prodd. verursacht. Um diese zu entfernen, werden nach vorliegender Erfindung die mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelten Destillate nach dem Ablassen der gewöhnlichen, mechanisch ausgeschiedenen Harze noch mit einem kleinen Prozentsatz gewöhnlicher Schwefels. in üblicher Weise behandelt und dann erst mit W. u. Alkalien ausgewaschen. (Patentbl. **18.** 647. DRP. 93702. 28/1. 96.)

Thomas & Veithen, Neufs a. Rh., *Hydraulische Ölpresse mit Vorpresse.* (Patentbl. **18.** 728. DRP. 93998. 7/1. 97.)

Seifen. **John Wesley Bowen**, Baltimore, *Verfahren zur Herstellung von Seifenpulver.* Bei der Herstellung von Seifenpulver wird der Mahlprozefs dadurch beseitigt, dafs der Seifenmasse während des Kochens eine beträchtliche Menge Leimlsg. hinzugefügt wird. Dadurch gerinnt die Seifenmasse zu kleinen Körnern, die dann nur noch getrocknet und gesiebt werden. (Patentbl. **18.** 647. DRP. 94098. 6/10. 96.)

Klebstoffe. **A. Mitscherlich**, Freiburg i. Br., *Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus Hornsubstanzen mittels Sulfitzellstoffablaugen.* Das durch Patent 82498 geschützte Verf. wird dahin weiter ausgebildet, dafs die Keratin oder verwandte Körper enthaltenden Stoffe in der Sulfitzellstoffablauge, welche vorher mit Soda, bezw. Pottasche und Kalk oder mit Natron, bezw. Kali behandelt worden ist, gel. werden. (Patentbl. **18.** 647. DRP. 93944. 16/6. 96. — II. Zus.-Pat. zu 82498. 19/7. 93. — Vergl. I. Zus.-Patent 86651 Ber. Dtch. chem. Ges. **29.** Ref. 452 und C. **96.** II. 568.)

A. Mitscherlich, Freiburg i. B., *Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen zur Papierleimung.* Gemäfs dem Patent 82498 und den Zusatzpatenten 86651 u. 93944 (vergl. vorstehend) werden aus Hornsubstanzen mittels Sulfitzellstoffablaugen Klebmittel hergestellt. Um diese für die Papierleimung geeignet zu machen, löst man Harz in der Alkali enthaltenden Lsg. von Horn in Sulfitzellstoffablauge, indem man entweder Horn und Harz für sich in ätzende oder kohlensaure Alkalien enthaltender Sulfitablauge auflöst und die Lsgg. vermengt, oder Lsgg. von Horn und Harz in ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit der Sulfitablauge vermengt. (Patentbl. **18.** 647. DRP. 93945. 16/6. 96.)

Appretieren. **Friedrich Schürmann**, Barmen, *Verfahren zur Herstellung von Steifeinlagen für Kragen etc. mit direkt auf- oder eingewebten Annähstreifen.* Bei dem Verf. zur Herstellung von Steifeinlagen für Kragen etc. mit direkt auf- oder

eingewebten Annähstreifen werden bei der Herstellung der Einlage an den Stellen, wo die Annähstreifen sich befinden sollen, Bändchen oder Fadenbündel eingewebt, welche vor dem Verweben mit geeignetem Material (Glycerin, Talg, Stearin, Wachs) präpariert worden sind. Die so präparierten Bändchen nehmen dann beim Steifen der Steifeinlagen die Steifappretur nicht an. (Patentbl. **18.** 624. DRP. 93990. 2/2. 97.)

Fritz Winkler, Töppendorf bei Strehlen, *Verfahren zum Stumpfmachen der Rofshaare bei Rofshaarstoffen.* Zum Stumpfmachen der Rofshaare bei Rofshaarstoffen werden die hervorstehenden Enden der Rofshaare über einer Flamme behufs B. kleiner Knötchen gesengt oder mittels einer warmen Zange hakenförmig umgebogen. (Patentbl. **18.** 662. DRP. 93958. 17/2. 97.)

Anstriche. **Eugen Müller**, Nürnberg, *Farbenhautbelag für Fufsböden- oder Wandflächen.* Dieser Farbenhautbelag wird dadurch hergestellt, dafs auf ganz dünnes Seidenpapier eine Öl- oder Lackfarbe aufgetragen, dann der erste Auftrag nach dem Trocknen mit weiteren beliebig vielen Öl- oder Lackfarbenanstrichen verstärkt und event. verziert wird, so dafs das Ganze eine kräftige, zähe Öl- oder Lackfarbenhaut bildet. Diese wird mittels eines Klebmittels, z. B. eines Öl- oder Harzkittes oder Kleisters, in Blättern auf den Fufsboden- oder Wandflächen befestigt. Vor der üblichen Zimmer- und Dekorationsmalerei ist die Benutzung der Farbenhautbeläge, welche sich an die bekannten „Ölfarbenblätter" anschliefsen, insofern von Vorteil, als die Farbenhautbeläge fabrikmäfsig hergestellt u. dann bedeutend geschmackvoller und weitgehender dekoriert werden können, als dies bei der Zimmermalerei durch Schablonierung etc. praktisch möglich ist. Ferner kann man Ausbesserungen am Anstrich, z. B. an abgetretenen Stellen der Fufsböden, sehr leicht durch Aufsetzen von neuen Blättern ausführen. (Patentbl. **18.** 679. DRP. 93792. 28/8. 95.)

Bernhard Kosmann, Charlottenburg, *Herstellung von Rostschutzfarben mittels der Superoxyde der Ceriterden.* Die Superoxyde der Ceriterden (Cer, Didym, Lanthan) werden einzeln oder in Mischung miteinander in Leinölfirnis verrieben, dem im Bedarfsfalle ein durch Kochen von Leinöl mit den genannten Superoxyden und Bors. hergestelltes Siccativ, sowie indifferente Körper, wie Graphit, Rufs etc., zugesetzt werden. (Patentbl. **18.** 647. DRP. 93854. 16/12. 96.)

Färben. **Otto Schmidt**, Berlin, *Maschine zum Imprägnieren, Färben, Beizen etc. von Geweben u. dgl. mit an geheizten Zwischenwänden entlang bewegter Flotte.* Bei dieser Maschine zum Imprägnieren, Färben, Beizen, Fixieren und Waschen von Geweben etc. sind die zum Flüssigkeitsüberlauf dienenden Zwischenwände des Flottenbehälters mit Heizkörpern versehen, um eine intensive Erhitzung der an den Zwischenwänden entlang streichenden Flotte zu erzielen. Aufserdem wirken diese Heizkörper auch durch Strahlung auf das mittels Walzen durch die Flotte geführte Gewebe ein. (Patentbl. **18.** 642. DRP. 93446. 19/12. 96.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen.* Das Verf. beruht darauf, dafs solche stark basischen Disazofarbstoffe, welche durch Verkettung von wenigstens drei aromatischen Kernen entstanden sind u. als eine Komponente eine aromatische Ammoniumbasis oder Amidobenzylamin, bezw. deren Derivate enthalten, in einem mit Schwefels. angesäuerten Bade auf Halbwolle sehr gut aufziehen und überraschender Weise die Baumwolle u. Wolle sehr gleichmäfsig anfärben. Beispiele solcher Farbstoffe sind das Halbwollrot MT (der Disazofarbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, m-Toluidin und β-Naphtol), das Halbwollgelb A (der Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium und m-Nitrobenzolazoresorcin) und das Halbwollbraun A (der Farbstoff aus Trimethyl-m-amidophenylammonium, α-Naphtylamin und Chrysoïdin. Die Farbstoffe werden meistens mit Safraninazofarbstoffen, z. B. Halbwollgrün B (dem Farbstoff aus Diazodiäthylsafranin oder Dimethylanilin), kombiniert, welche sich gleich verhalten, und zur Erzeugung aller möglichen Misch- und Modefarben (grau, braun u. dgl.) benutzt. (Patentbl. **18.** 716. DRP. 93499. 12/6. 96.)

V. H. Soxhlet, Berlin, *Verfahren zum Ersparen von Indigo beim Färben von Wolle in der Indigoküpe.* Die Wolle wird vor dem Färben mit einer Lösung von

Alkalipermanganat und darauf mit Aluminium- und Chrombisulfit behandelt. Hierdurch wird einerseits die Wollfaser oxydiert und andererseits Thonerde oder Chromoxyd auf der Faser fixiert, und zwar in der Weise, daſs das durch Reduktion des Alkalipermanganats auf der Faser gebildete Mangansuperoxydhydrat sich mit der schwefligen S. aus den Sulfiten umsetzt und dadurch entfernt wird. Färbt man die so behandelte Wolle in der Indigoküpe, so färbt sie sich bedeutend dunkler und ist vollkommen waschecht, selbst bei Behandlung mit konz. Sodalösung. (Patentbl. **18.** 695. DRP. 94015. 18/7. 96.)

Farbstoffe. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung von α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure.* Die m-Naphtylendiaminsulfos. des Patentes 89061 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 1026 und C. **97.** I. 144) vereinigt sich mit den Diazoverbb. der Monoamine u. den Tetrazoverbb. der p-Diamine zu sehr wertvollen Farbstoffen. Die ersteren färben Wolle in saurem Bade, deren Nüancen nach der Wahl der Diazoverb. zwischen rot, gelb bis braunschwarz liegen. Die Farbstoffe sind durch eine bedeutende Ausgiebigkeit, gutes Egalisierungsvermögen, Alkali-, Licht- und Waschechtheit ausgezeichnet. Die Prodd. aus den Tetrazoverbb. der p-Diamine mit zwei Molekülen Naphtylendiaminsulfos. sind direkte Baumwollfarbstoffe, die durch hervorragende Farbstärke, klare, alkaliechte, braun- bis blauviolette Nüancen u. sehr gute Waschechtheit ausgezeichnet sind. Auſserdem lassen sich mit der genannten Naphtylendiaminsulfos. auch gemischte Disazofarbstoffe darstellen, deren Nüancen je nach der Wahl des zweiten Komponenten von gelbrot bis tief blauviolett variiert werden können. (Patentbl. **18.** 720. DRP. 93595. 31/3. 95.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren.* Während die aus den diazotierten Toluidinsulfoss. darstellbaren Azofarbstoffe ohne besondere Bedeutung sind, erhält man bei Verwendung solcher Toluidinsulfoss., welche die Sulfogruppe in der Seitenkette enthalten, d. h. aus den Amidobenzylsulfoss., sehr wertvolle Farbstoffe; namentlich gilt dies von denjenigen Prodd., die man durch Einw. von zwei Molekülen derselben auf ein Molekül einer peri-Amidonaphtoldisulfos. erhält. In diesen Farbstoffen kann an Stelle des einen Moleküls der Diazobenzylsulfos. die Diazoverb. eines anderen unsulfierten Amins verwendet werden. Diese Farbstoffe sind durch klare, blau- bis grünschwarze Nüancen mit lebhafter Übersicht, groſses Egalisierungsvermögen, gute Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. Die zur Verwendung gelangenden Amidobenzylsulfoss. erhält man am vorteilhaftesten dadurch, daſs man entweder die isolierten Nitrobenzylchloride oder das rohe Nitrierungsgemisch des Benzylchlorids nach dem Beispiel II der Patentschrift 48722 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** Ref. 788 u. C. **89.** II. 1008 in die Nitrobenzylsulfoss. umsetzt und diese reduziert. (Patentbl. **18.** 629. DRP. 93700. 21/7. 95.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe.* Rein grüne, alkaliechte Farbstoffe der Malachitgrünreihe werden erhalten, wenn die durch Kondensation der Benzaldehyd-o-sulfos., sowie der m-Chlorbenzaldehyd-o-sulfos. mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfoss. erhältlichen Leukosulfoss. durch Nitrierung in Mononitroleukosulfoss. und diese durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt werden. (Patentbl. **18.** 720. DRP. 93701. 19/1. 97.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure.* Die α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfos. liefert bei der Kombination mit Tetrazoverbb. im molekularen Verhältnis Zwischenprodd., aus denen sich unter Verwendung von β-Oxynaphtoës., Phenol und m-Phenylendiamin wertvolle sogen. gemischte Disazofarbstoffe darstellen lassen. Dieselben färben auf ungebeizter Baumwolle rötlich graue bis schwärzlich violette Nüancen. (Patentbl. **18.** 629. DRP. 93853. 7/4. 93. — Zus.-Pat. zu 82966. 25/2. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** Ref. 945 und C. **95.** II. 1143.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Nov. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 25. 22. December.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Heinrich Debus, *Die Genesis von Dalton's Atomtheorie. Zweite Abhandlung.* In der zur Unterstützung seiner früher veröffentlichten Ansichten (Z. physik. Ch. **20**. 354; C. **96**. II. 618) ausgeführten historisch-kritischen Untersuchung, die zum Teil gegen die Ausführungen von Roscoe und Harden (Z. physik. Ch. **22**. 241; C. **97**. I. 737) gerichtet ist, gelangt der Vf. zu den folgenden Resultaten. Dalton huldigte schon im Jahre 1801 drei hypothetischen Prinzipien. 1. Die Materie besteht aus Atomen. Diese Vorstellung scheint er von Newton erhalten zu haben. 2. Das Verhältnis vom Molekulargewicht eines Gases zu seinem D. ist konstant. 3. Chemische Verbb. bestehen nur aus wenigen, 2—5, Atomen. Mittelst der letzten beiden Hypothesen bestimmte Dalton die Atomgewichte der wichtigsten Elemente, sowie die Molekulargewichte und die atomistische Zusammensetzung einiger hervorragender Verbb., wie sie in seiner ersten Tabelle, 1805, mitgeteilt sind. (Z. physik. Ch. **24**. 325—52. 29/10. Kassel.) Bodländer.

F. Wald, *Phasenregel und die physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen.* Es wird aus der Phasenregel vom Vf. der Satz abgeleitet, dafs unter gewissen Bedingungen die bei einer Reihe von Rkk. in Betracht kommenden Arbeitsgröfsen in rationalen Zahlenverhältnissen stehen müssen. Es müssen also bei gleichem Drucke auch die Volume der entstehenden und verschwindenden Körper in rationalen Verhältnissen stehen. Sind Gase an den Rkk. beteiligt, so können gegen deren Volumänderungen die Volumänderungen der flüssigen und festen Körper vernachlässigt werden. Es ergiebt sich also auf diesem Wege ein Beweis für das Gay-Lussac'sche Volumgesetz. Die Ableitung gilt nur für umkehrbare Rkk. der Gase. Die Rationalität der Arbeitsgröfsen wird aus der Rationalität der Mengenverhältnisse eines im chemisch reinen Zustande eine Phase bildenden Stoffe bei verschiedenen Rkk abgeleitet. Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ist also bei dieser Beweisführung die Prämisse. Es wird angenommen, dafs gasförmige reine Substanzen neben einander als verschiedene Phasen funktionieren können, indem andere Phasen die Rolle osmotischer Wände spielen. (Vgl. hierzu Trevor, The Journ. of Physical Chem. **1**. 349; C. **97**. I. 958.) (Z. physik. Ch. **24**. 315—24. 29/10. Kladno in Böhmen.) Bodländer.

Wilder D. Bancroft, *Zwei flüssige Phasen. Zweite Mitteilung.* (Forts. v. The Journ. of Physical Chem. **1**. 414; C. **97**. I. 961.) Es werden schematische graphische Darstellungen für Systeme gegeben, in denen zwei flüssige Phasen auftreten können. Die Systeme bestehen aus den Stoffen *A*, *B*, *C*, die mit einander keine Verbb. bilden, von denen *A* höheren F. hat als *B* und von denen *A* und *B* ein aus dem festen Körper *A*, sowie Lsgg. und Dampf bestehendes System geben können. Es werden im einzelnen die in solchen Systemen möglichen Gleichgewichte erörtert. Hieran schliefst sich die Konstatierung der Thatsache, dafs die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel durch Zusatz eines dritten Stoffes auch dann erniedrigt werden kann, wenn keine Zurückdrängung der Dissociation stattfindet. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 647—68. Oktober. Cornell. Univ.) Bodländer.

Arthur A. Noyes, *Bemerkungen über die kinetische Theorie der Lösungen.* Der Vf. berichtigt eine in einer früheren Arbeit (Noyes u. Abbot, Z. physik. Ch. **23**. 56; C. **97**. II. 90) gemachte Äufserung dahin, dafs Nernst die Behauptung, es sei aus der kinetischen Theorie zu erwarten, dafs der von den Molekülen des Lösungsmittels selbst eingenommene Raum einen grofsen Einflufs auf den Wert des osmotischen Druckes ausüben müsse, nicht aufgestellt hat. Nernst hat in seiner theoretischen Chemie im Gegenteil auseinander gesetzt, dafs der Einflufs des von den Molekülen eingenommenen Raumes bei den gewöhnlichen Bestimmungen des osmotischen Druckes wegfällt. (Z. physik. Ch. **24**. 366. 29/10. Boston.) Bodländer.

H. J. Steuber, *Einige Siedepunktsbestimmungen.* Setzt man zu einer Lsg. von A. in W. einen mit A. nicht mischbaren, in W. l. Stoff, so wird die Dampfspannung des A. erhöht und damit der Kp. des Gemisches erniedrigt, andererseits wird der Dampfdruck des W. durch zwei darin gelöste Stoffe, wie Mac Intosh (The Journ. of Physical Chem. 1. 474; C. **97**. II. 87) gezeigt hat, stärker erniedrigt, der Kp. also stärker erhöht, als der Summe der Änderungen entspricht, die jeder der gel. Stoffe für sich hervorrufen würde. Welcher Einflufs überwiegt, läfst sich theoretisch nicht entscheiden. Der Vf. bestimmte die Siedepunktserhöhungen von wss. A. durch Zusatz von Kochsalz und von Zucker. Der Kp. einer Lsg., die 8,37 g A. in 1 kg W. enthielt, war 0,450° niedriger als der des reinen W. Dieser Kp. wurde durch Zusätze von 2,79—54,45 g Kochsalz auf 1 kg W. um 0,040—0,840° erhöht, woraus sich für das Kochsalz Molekulargewichte ergeben, die bei steigender Konz. von 46,5 auf 33,5 fallen. In einer Lsg. von 18,53 g A. in 1 kg. W. wurde der Kp., welcher 1,585° niedriger lag, als der des W. durch 8,54—123,39 g Kochsalz in 1 kg um 0,065—1,365° erhöht. Hieraus ergeben sich, wenn man 0,52 als molekulare Siedepunktserhöhung betrachtet, Molekulargewichte des Chlornatriums, welche mit steigender Konz. von 68,2 auf 47,0 fallen. Rohrzucker erhöht den Kp. von wss. A. nur sehr wenig. Sind 110 g Rohrzucker auf 1 kg W. in einem 80%ig. A. gel., so steigt der Kp. nur um 0,060°. (Vergl. Freyer, Z. angew. Ch. **1896**. 654; C. **97**. I. 266.) (The Journ. of Physical Chem. 1. 643—46. Oktober. Cornell. Univ.) Bodländer.

Joachim Sperber, *Notiz über die Dissociationswärme des Jods.* Vf. hat auf Grund seiner Theorie von der Valenz (Z. a. Ch. **14**. 164; C. **97**. I. 789) die Dissociations- und Verbindungswärmen verschiedener Elemente, darunter auch die des Jods berechnet. Bei diesem Element waren die Resultate unentschieden, weil dem Vf. die für eine sichere Rechnung nötigen Daten fehlten. Vf. hat nun jüngst den Satz ausgesprochen, „dafs das Gay-Lussac'sche Gesetz von der Ausdehnung der Amplituden der Atome bei der Dissociation ebenso gut gelte, wie bei der Ausdehnung der Gase“ (S. 322). Es sei A die Ausdehnung der Amplituden der Atome eines Elements für die ganze Dissociationswärme w, e für eine Kalorie, so ist nämlich:

$$e = \frac{A}{w} = \text{konst.} = 0{,}000\,3046.$$

Beim Jod ist:

$$A = 0{,}004.$$

Setzt man diesen Wert für A in die vorhergehende Gleichung ein, so erhält man:

$$w = \frac{0{,}004}{0{,}000\,3046},$$

woraus sich die Dissociationswärme des Jods w = 13,132 Cal. berechnet. Dieser Wert stimmt mit dem von Boltzmann berechneten: 14,265 Cal. nahe überein. (Z. a. Ch. **15**. 281—82. 3/11. [21/7.] Zürich.) Meyer.

Georges Lemoine, *Untersuchungen über Salzlösungen. Chlorlithium.* Vf. berichtet über Bestimmungen der Löslichkeit von LiCl in W., Methyl- u. Äthylalkohol, Bestimmungen der Verdünnungswärme, des D. der Lsgg. und deren Gehalt an gel. Salz. Beim Lösen des wasserfreien Salzes in H_2O werden 8,4 Cal. entwickelt, bekannt ist das Hydrat $LiCl \cdot 2H_2O$. Bei der Bestimmung des D. der verschiedenen Lsgg. ergeben sich folgende Werte:

Gewicht des Salzes pro 100 g Lsg.	4,26	12,18	22,2	32,5	41,4	43,2
D°.	1,026	1,073	1,133	1,203	1,267	1,282.

Konstruiert man aus diesen Resultaten eine Kurve, so ergiebt sich daraus, daſs in der Konstitution der Lsgg. von 13 LiCl pro Liter bis 6 LiCl pro Liter eine Veränderung stattzufinden scheint. Aus den Bestimmungen der Verdünnungswärme bei 10° scheint hervorzugehen, daſs die Verdünnungswärmen mit der Menge des H_2O regelmäſsig wachsen. Oberhalb $LiCl + 116 H_2O$ findet eine Entw. von Wärme nicht mehr statt. — In ähnlicher Weise beschreibt Vf. die Erscheinungen beim Lösen von LiCl in Methyl- und Äthylalkohol. Beim Lösen von LiCl (wasserfrei) in Methylalkohol findet eine Entw. von 10,9 Cal., beim Lösen in Äthylalkohol von 11,7 Cal. statt. Die Löslichkeit des LiCl nimmt vom W. zum Äthylalkohol und von da zum Amylalkohol progressiv ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 603—5. [26/10.*].) Hesse.

K. Frenzel, S. Fritz und **Victor Meyer**, *Weitere Beobachtungen über die Entwickelung von Sauerstoffgas bei Reduktionen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2549, 2828; **30**. 1935; C. **96**. II. 1081. **97**. I. 15. II. 788). H. Erdmann (Liebig's Ann. **294**. 68; C. **97**. I. 155) hat beobachtet, daſs bei der Reduktion von Rubidiumdioxyd mit H sich O entwickelt, und nimmt zur Erklärung dieses Vorganges eine intermediäre B. von H_2O_2 an; Vff. zeigen nun, daſs bei folgenden Verss. auf trocknem Wege, bei denen z. T. die Entstehung von H_2O_2 ausgeschlossen ist, ebenfalls O erhalten wird. — *K-Superoxyd*, K_2O_4, welches in Glasgefäſsen erhitzt schon bei der Temperatur des Diphenylamindampfes O abgiebt, liefert in Silberröhrchen im Luftstrom bei Temperaturen, bei welchen Glas erweicht, keinen O, wohl aber im H-, CO- oder CO_2-Strom bei Kp. des S sehr bemerkbare Mengen dieses Gases. Eine B. von H_2O_2 ist in beiden letzten Fällen, in welchen der Prozeſs nach den Gleichungen:

$$K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2, \text{ bez. } K_2O_4 + CO_2 = K_2CO_3 + O_3$$

verläuft, ausgeschlossen u. die Rk. auch im ersteren durch die Formulierung $K_2O_4 + H_2 = 2KOH + O_2$ zu erklären. Am lebhaftesten ist merkwürdigerweise die Rk. bei Anwendung von CO_2. — *Silberoxyd* beginnt sich im Luftstrom bei 250°, im H-Strom bei 100°, im CO-Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von O zu zers., wobei die Temp. der M. auf 300° stieg, so daſs die Abgabe von O hier eine Folge der durch die Reduktion entwickelten Wärme ist. — *Kaliumpermanganat* giebt im Luftstrom erst bei 218°, in einer H-Atmosphäre schon bei 155° geringe, bei 182° unter Erglühen der Substanz und B. von Knallgas gröſsere Mengen, im CO-Strom bei letzterer Temperatur wiederum nur wenig O ab. — Weitere Einzelheiten sind aus der Tabelle auf Seite 2517 des Originals zu entnehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2515—19. 8/11. [28/10.] Universitäts-Laborat. Heidelberg.) Stelzner.

Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim und **Paul Woge**, *Über die Wertigkeit des Berylliums.* Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Verss. hatten das folgende Ergebnis:

Durch Einw. von Berylliumoxydhydrat auf Lsgg. von Oxals. u. Alkalidioxalaten wurde eine Reihe von *Berylliumalkalioxalaten* dargestellt: 1. Beim Kochen von K-,

Na-, NH_4-Oxalat mit einem Überschuſs von Berylliumoxydhydrat wurden Salze des Typus $R_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3$ erhalten, nämlich $K_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + 2^1/_2 H_2O$; $Na_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + 5H_2O$ u. $(NH_4)_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_2O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Es sind dies basische Verbb. u. ihrer Rkk. nach nicht komplexer Natur, sondern Doppelsalze. — 2. Dasselbe gilt von den neutralen Salzen des Typus $R_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3$, welche bei der Absättigung von Berylliumoxydhydrat mit der entsprechenden Menge saurer Oxalate erhalten wurden, nämlich $K_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3 + H_2O$; $Na_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3 + H_2O$ und $(NH_4)_2O \cdot BeO \cdot 2C_2O_3$. — 3. Bei der Absättigung von Berylliumoxydhydrat mit freier Oxals. konnten basische Berylliumoxalate, wie sie von ATTERBERG erhalten wurden, nicht gewonnen werden, dagegen lieſs sich das neutrale Berylliumoxalat, $BeO \cdot C_2O_3 + 3H_2O$, u. ein $1^1/_2$-fach saures Salz, $2BeO \cdot 3C_2O_3 + 6H_2O$, auf diese Weise darstellen. — Bildungsweise wie Rkk. dieser Berylliumdoppeloxalate unterscheiden sich vollkommen von denen der von ROSENHEIM früher unters. Oxalate der basischen Sesquioxyde, so daſs das Berylliumoxyd nicht mit diesen in Parallele zu stellen ist (Z. anorg. Ch. **11**. 175. 225; C. **96**. I. 838. 891). Daſs in den Berylliumalkalioxalaten keine komplexen Verbb. vorliegen, wurde durch Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigt. — *Berylliumalkalitartrate.* Bei der Absättigung saurer weinsaurer Salze mit Berylliumoxydhydrat wurde eine neue Reihe von Verbb., $R_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + 8$ aq., erhalten, wo R = K, Na, NH_4 ist. Diese Körper sind ihrem ganzen Verhalten nach komplex, und zwar leiten sie sich zweifellos von der Weins. in der Weise ab, daſs in derselben nicht nur die Carboxyl-, sondern auch die Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind, im Sinne der Formel

```
             Be
            /  \
COOR·CHO·CHO·COOBeOH.
```

Hiernach verhält sich auch in diesen Verbb. das Berylliumoxyd wie das Oxyd eines zweiwertigen Metalles — es sind andere komplexe Tartrate zweiwertiger Metalle, wie Cu u. Pb, bekannt —, während die basischen Sesquioxyde (s. l. c.) analoge Verbb. nicht zu bilden scheinen. — KAHLENBERG schreibt der in der FEHLING'schen Lsg. enthaltenen Cu-Verb. die nebenstehende Konstitution zu.

```
COOK          KOOC
 ·              ·
CHOH          HOHC
 ·              ·
CHOH          HOHC
 ·              ·
COOCu—O—CuOOC
```

Eine dieser ganz analog zusammengesetzte Verb., $K_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + 2H_2O$, wurde als glasige M. erhalten.

Eine weitere Verschiedenheit zeigt das Beryllium den Sesquioxyden gegenüber in seinem Verhalten gegen paramolybdänsaure Salze. Während Al_2O_3, Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 mit letzteren wohlcharakterisierte, komplexe Verbb. geben, konnte bei den entsprechenden Verss. mit Berylliumoxyd kein solcher K. isoliert werden. Es wurde nur ein krystallisiertes *Berylliummolybdat* von der Zus. $BeO \cdot MoO_3 + 2H_2O$ erhalten. — Schlieſslich wurden noch einige Verss. angestellt, um die Stellung des Berylliumoxyds in Bezug auf seine Basizität zu den anderen Oxyden analoger Zus. festzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Einw. von sauren Alkalisulfiten auf Berylliumoxydhydrat studiert. Es wurden unbeständige *Berylliumalkalisulfite* des Typus $R_2O \cdot 2BeO \cdot 3SO_2$ erhalten, nämlich $K_2O \cdot 2BeO \cdot 3SO_2 + 9H_2O$ und $(NH_4)_2O \cdot 2BeO \cdot 3SO_2 + 4H_2O$; es sind Doppelsalze des neutralen Berylliumsulfits mit neutralem Alkalisulfit: $R_2SO_3 \cdot 2BeSO_3$. Das Berylliumoxyd verhält sich also hier dem Magnesiumoxyd entsprechend; diese Salze sind auſserdem ebenfalls ein Beweis gegen die Sesquioxydform des Berylliumoxyds, da die basischen Sesquioxyde Doppelsalze mit Alkalisulfiten nicht bilden.

Der exakte Beweis für die Zweiwertigkeit des Berylliums wurde schlieſslich durch die Molekulargewichtsbestimmung des *Berylliumchlorids* nach der Siedepunktsmethode erbracht. Da das Chlorid auſserordentlich hygroskopisch ist, so wurde es durch Überleiten von sorgfältig getrocknetem Chlor über ein erhitztes Gemisch von reinstem Berylliumoxyd und Blutkohle (zur Absorption von Sauerstoff) dargestellt und dann

direkt im Chlorstrom in das in geeigneter Weise durch Schliffe hinter das Verbrennungsrohr eingeschaltete Wägeröhrchen übersublimiert. Für Absorption von Feuchtigkeit und HCl wurde durch mit P_2O_5 und Calciumphosphat beschickte Schiffchen besonders Sorge getragen. Nach Beendigung der Chlorierung wurde das überschüssige Chlor durch trockene Luft verjagt, das Wägeröhrchen durch aufgeschliffene Kappen schnell geschlossen u. zur Wägung gebracht. Als Lösungsmittel erwies sich Ä. nicht als geeignet, da derselbe zu leicht während des Siedens W. anzog; dagegen wurde reines Pyridin mit Vorteil benutzt. Da diese Base gewöhnliches Glas beim Sieden angreift, wurden Siedegefäfse aus Jenaer Glas angewandt. Die Feststellung der Konstante mit Phenantren, Diphenyl, Triphenylmethan und Paratoluidin ergab den Wert 30,7 für Pyridin. Die Molekulargewichtsbestimmungen (zwei Versuchsreihen) führten zu den Werten **77,84** und **81,20**; berechnet für $BeCl_2$ = **79,77**, für $BeCl_3$ = **119,62**.

Diese Verss. bestätigen mithin, dafs das Beryllium, entsprechend den Forderungen des periodischen Gesetzes, ein zweiwertiges Element ist. (Z. anorg. Ch. **15**. 283 bis 318. 3/11. [30/7.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) Meyer.

L. M. Dennis u. **E. M. Chamot**, *Beiträge zur Chemie des Didyms.* Als Ausgangsmaterial diente den Vff. brasilianischer Monazitsand. Der Sand wurde mit H_2SO_4 zers. u. die seltenen Erden von den übrigen Elementen wie üblich getrennt. Cer wurde nach Mosander's Cl-Verf., das sich als vorteilhafter erwies als das Schm. der Nitrate mit $NaNO_3$ u. KNO_3, abgeschieden. Durch geeignete Anordnung grofser App. war es möglich, grofse Mengen der Nitrate auf einmal zu verarbeiten u. Cl-Verluste auszuschliefsen. Nachdem sich der Cerihydroxyd-Nd. völlig abgesetzt hatte, wurde die überstehende, mäfsig konz. Lsg. abgehebert u. filtriert. Das cerfreie Filtrat enthielt dann nur noch die Erden der Didym- u. Yttriumgruppe. Dasselbe wurde in grofsen Gefäfsen unter heftiger Durchmischung mit dem Gebläse oder der Rabe'schen Turbine langsam mit überschüssiger Oxals. gefällt. Nach dem die Oxalate völlig ausgewaschen waren, wurden sie im Luftbad getrocknet, in grofsen Pt-Schalen verascht und die Oxyde in verd. HNO_3 gel. Zur Eliminierung der Yttriumgruppe wurde die Nitratlsg. verd. und in grofsen Cylindern unter Umrühren mit der Turbine mit überschüssigem K_2SO_4 versetzt. Der Nd. enthielt die Doppelsulfate der Didymgruppe. Nach dem Auswaschen mit gesättigter K_2SO_4-Lsg. wurden die Doppelsulfate auf Witt'scher Platte abgesaugt, in mäfsig verd. NH_4-Acetatlsg. gel., die Lsg. filtriert, HCl zugesetzt zur Zers. des NH_4-Acetats und die Oxyde mit NH_3 gefällt. Die ausgewaschenen Hydroxyde wurden nunmehr in HNO_3 gel. Mit dieser Lsg. wurden die weiteren Verss. angestellt.

Welsbach's Fraktionierungsverf. befriedigte nicht. Es stellte sich bald heraus, dafs der gute Erfolg dieser Operation von der Menge der gegenwärtigen HNO_3 abhängt. Bei Ggw. von viel freier HNO_3 fällt das Lanthandoppelsalz in den ersten 2 oder 3 Fraktionen aus, und die Trennung der Didymfraktionen geht dann sehr langsam vor sich; ist auf der anderen Seite wenig freie HNO_3 zugegen, so erhält man eine grofse Reihe, sich wenig unterscheidender Fraktionen. Bettendorf's Verf. versagt, wie im vorliegenden Falle, bei Überschufs an Didym. Durch einen Zufall wurde endlich der Weg der freiwilligen langsamen Verdunstung der Lsgg. als der einfachste erkannt. Die zuerst auskryst. Doppelsalze von dunkelrosenroter Farbe zeigten in Lsg. stärkere Neodidymbänder als Praseodidymbänder, während bei den aus der Mutterlauge sich abscheidenden Kryst. von völlig anderem Farbenton gerade das umgekehrte Spektrum erhalten wurde. Die zwei Krystallsorten wurden gesondert in verd. HNO_3 h. gel. und auskryst. gelassen und das Verf. 105 mal wiederholt. Wenn sich auch der gröfsere Tl. des Lanthans in den ersten Fraktionen fand, so wurde dasselbe bis in die letzten Fraktionen mitgeführt. — Schliefslich wurde folgen-

der Weg als der beste erkannt. Zu der mäßsig konz. Lsg. der cerfreien, lanthanreichen Erden wurde NH_4NO_3 im Verhältnis von 4 Mol. auf 1 Mol. R_2O_3 gefügt, wobei für R''' ein mittleres Atomgew. von 142 angenommen wurde. Alsdann wurde so viel HNO_3 (D. 1,42) zugegeben, daſs auf 1 Vol. S., 4 Vol. W. kamen, und die Lsg. so weit eingedampft, daſs fast alle Salze innerhalb von 24—36 Stdn. auskryst. Die Mutterlauge wurde dann bei seite gestellt, bis sie reichliche Kryst. ausschied, und die Mutterlauge von dieser Fraktion freiwillig verdunsten gelassen. Darauf wurde die Hauptkryst. der ursprünglichen Lsg. bei gelinder Wärme mit so viel 1 : 4 verd. HNO_3 gel., daſs sich Kryst. in 5—10 Stdn. auszuscheiden begannen, während die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die Krystalle werden wie zuvor in 1 : 4 verd. HNO_3 gel. Nach dem nämlichen Verf. werden alle Krystallabscheidungen u. Mutterlaugen verarbeitet. Von Zeit zu Zeit vereinigt man alle die Fraktionen von Kryst.- u. Mutterlaugen, deren Absorptionspektra annähernd ähnlich, und deren Farbe gleich ist, und benutzt dieses Material dann als Ausgangspunkt für neue Fraktionsreihen. Die Absorptionspektra können im reflektierten Licht von den Kryst. selbst genommen werden, wobei jedoch zu beachten ist, daſs das Spektrum eines Kryst. im allgemeinen sehr verschieden von dem seiner Lsg. ist. — Hat man das Neodidymende der Reihen erreicht, so fügt man das in den ersten Fraktionen abgeschiedene Lanthanammoniumnitrat zu den Fraktionen, giebt wenig HNO_3 (1:4) hinzu, erwärmt das Ganze gelinde, rührt stark um u. stellt zur Kryst. bei seite. Die Menge des La-Zusatzes richtet sich nach Vol. u. Menge der Di-Salze. Da die Didymammoniumnitrate sehr zerflieſslich sind, so kann man die vorbeschriebene Fraktionierung nur in ganz trockenen, geheizten Räumen erfolgreich durchführen. Nach dem La-Zusatz tritt fast augenblicklich eine Trennung der Neo- u. Praseodidymsalze ein. An letzteren reiche Erden scheiden dieselben schon in den ersten Fraktionen ab, u. die letzten zeigen nur Spuren ihrer Absorptionsbänder. Der gröſsere Teil des Samariums scheint in der Mutterlauge zu verbleiben. — Bei dem oben beschriebenen Fraktionierungsverf. wurde beobachtet, daſs sich das dicke Band im Orange nicht, wie Welsbach beschrieb, in seine Komponenten auflöste, selbst wenn alle anderen Linien eine starke Änderung erfahren hatten. Diese Beobachtung stimmt mit Crookes' Angabe überein, daſs sich Didym wahrscheinlich, je nach der angewandten Methode, nach mehr als einer Richtung spaltet. (Journal. Americ. Chem. Soc. **19**. 799—809. Okt. [Aug.] Cornell. Univ.) Hefelmann.

H. Moissan und **A. Étard**, *Darstellung und Eigenschaften des geschmolzenen Thoriums und des Thoriumcarbids.* Reines Thoriumoxyd wurde von den Vffn. aus Orangit, einem wasserhaltigen Thoriumsilikat, hergestellt. Das fein gepulverte Mineral wurde mit kochender HCl behandelt und die Lsg. mit Oxals. gefällt. Die ausgefallenen Oxalate der seltenen Erden wurden mit Ammoniumoxalat behandelt, wodurch das Thoriumoxalat gel. wird. Aus dieser Lsg. fällt man das Oxyd mit Salpetersäure. Lsg. und Fällung wurden mehrfach wiederholt.

Thoriumoxyd (72 g) wurde mit Zuckerkohle (6 g) gemischt, unter starkem Druck zusammengepreſst u. im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt reduziert. Die Reduktion ist in 4 Min. beendigt. Es resultiert eine Masse durchsichtiger, gelber, kleiner Krystalle, C_2Th, D^{18}. 8,96.

Das Carbid verbrennt im Sauerstoffstrome, auf 500° im NH_3-Strome erhitzt, bildet es teilweise Nitrid. Verdünnte SS. zers. energisch, W. zers. in der Kälte unter Entw. von Acetylen, Methan, Äthylen und Wasserstoff. — Erhitzt man ein Gemisch von ThO_2 und Kohle im Verhältnis $ThO_2 : 2C$ unter denselben Bedingungen im elektrischen Ofen, so erhält man eine Schmelze mit metallischem, glänzendem Bruch, in der Farbe etwas gelber wie Titan; die Färbung rührt von einer kleinen Menge Nitrid her. Diese Schmelze ist sehr hart, ritzt Glas, aber nicht Quarz. Mit Stahl

schlägt sie Funken. D^{17}. 9,47. Im Chlor-, Brom-, Joddampf erhitzt, verbrennt das Metall energisch; ebenso im Sauerstoffstrom oder auf geschmolzenem Kaliumchlorat. Mit Schwefel verbindet es sich bei Rotglut. Mit W. entwickelt es ein Gemisch von Gasen, welches reicher an Wasserstoff ist, als das aus dem krystallisierten Carbid erhaltene, und außer dem Äthylen selbst noch Homologe des KW. enthält.

Die Analyse der Schmelze ergab Th = 91,16; C = 7,83; N = 0,88. (Ann. Chim. Phys. [7] 12. 427—32. [Nov.].) MEYER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. X. Mitteilung. Über ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben von* **Georg Richter**. Vf. diskutiert zunächst in der Einleitung die Konstitution des *Kaliumdiamminkobaltnitrits* (ERDMANN's Salz) $Co(NH_3)_2(NO_2)_4K$, welches nach seiner Auffassung dem Typus $\left[M\genfrac{}{}{0pt}{}{A_2}{X_4}\right]R$ angehört, also $\left[Co\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(NO_2)_4}\right]R$ zu schreiben ist, während JÖRGENSEN dasselbe, seiner Theorie folgend, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NO_2}{>}Co{-}NH_3{-}NH_3{-}NO_2\cdot NO_2{-}K$ formuliert. Vf. bekämpft letztere Auffassung auf Grund der in den früheren Abhandlungen mitgeteilten Thatsachen und weist dann auf die Analogie hin, welche sich bei den Chromammoniakverbindungen in dem sogenannten Salze von REINECKE $Co(NH_3)_2(SCN)_4K$ findet. Dieses ist nach JÖRGENSEN's Auffassung als $Cr{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(SCN)_2}{NH_3\cdot NH_3\cdot SCN\cdot SCN\cdot K}$ zu betrachten. Diese Auffassung ist jedoch mit den vom Vf. in der vorliegenden Arbeit festgestellten Thatsachen nicht vereinbar, es ist vielmehr REINECKE's Salz in Analogie mit ERDMANN's Salz als $Cr\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]K$ zu formulieren.

Durch Einw. von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium erhielt MORLAND ein Prod., welches REINECKE nach $Cr(NH_3)_2(SCN)_4NH_4$ zusammengesetzt fand; dasselbe besteht, wie CHRISTENSEN und NORDENSKIÖLD feststellten, aus zwei Verbb., einer in W. leichter l., „REINECKE's Salz“, und einer in W. swl., „MORLAND's Salz“. Vf. beschreibt Darst. und Trennung der Salze. Für das Kaliumsalz von REINECKE, gewonnen durch Umsetzung des swl. Cd-Salzes mit Kaliumsulfhydrat, rubinrote glänzende Blättchen, wurde die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. bestimmt. Sie ergab, entsprechend der WERNER'schen Theorie, einen glatten Zerfall in die Ionen $Cr\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]$ und K.

Gemäß dieser Konstitution — die Verb. ist nach WERNER als *tetrarhodanatodiamminchromisaures Kalium* zu bezeichnen — sind die Rhodangruppen, wie schon NORDENSKIÖLD erkannte, nur schwer abspaltbar oder durch andere Reste ersetzbar. Die leichte paarweise Ersetzbarkeit der beiden Nitrogruppen in ERDMANN's Salz läßt demnach keinen sicheren Schluß auf ihre Bindung an eine NH_3-Kette zu, wie JÖRGENSEN behauptet, indem bei den angeblich in gleicher Weise gebundenen negativen Rhodangruppen die Ersetzbarkeit nicht vorhanden ist.

MORLAND's Salz bildet, aus W. unkrystallisiert, blaßrote Krusten (mikroskopische Prismen). Vf. weist nach, daß dieser schwer rein zu erhaltende Körper, welchem CHRISTENSEN die Zus. $Cr[4NH_3(NH_4SCN)](SCN)_3$ zuschrieb, bei Umsetzung des Cd-Salzes mit Kaliumsulfhydrat, das Kalisalz von REINECKE liefert. MORLAND's Salz mußte demnach ebenfalls ein Salz der dem Kalisalz von REINECKE zu Grunde liegenden S. sein. Als Base wurde das Guanidin erkannt, so daß MORLAND's Salz nichts anderes ist als *tetrarhodanatodiamminchromisaures Guanidin*. $\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]H\cdot NH{=\!=}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$. — *Tetrarhodanatodiamminchromisaures Nitrosyl* $Cr[(NH_3)_2(SCN)_4]NO$, wurde bei vorsichtiger Behandlung einer wss. k. Lsg. von

REINECKE's Salz mit Salpeters. erhalten. Hierbei wird ein Teil von REINECKE's Salz oxydiert, und die entstehenden Stickoxyde wirken dann nitrosierend. Demgemäfs erhält man die Verb. auch durch Einw. eines Gemisches von NO u. NO_2 oder mit Nitriten. Schwarze, in durchfallendem Licht dunkelrotbraune Krystalle, welche durch W. und Alkalien unter Rückbildung von REINECKE's Salz zers. werden. Die Verb. bildet ein Analogon zur Nitrosylschwefelsäure.

Durch Oxydation von REINECKE's Salz mit H_2O_2 erhält man nach NORDENSKIÖLD *α-Trirhodanatodiaquodiamminchrom* $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(SCN)_3]$. Die Einführung von zwei Mol. W. an Stelle eines Rhodans erklärt Vf. durch die „grofse Neigung des W.'s, dimolekular aufzutreten". Als Oxydationsmittel eignen sich aufser H_2O_2 auch der elektrische Strom, Kaliumchlorat und HCl, und halbverdünnte HNO_3. H_2O_2 wird am besten in der Form einer Lsg. von Natriumsuperoxyd in überschüssiger HCl angewandt. Das Verf. wird näher beschrieben. Die Best. des Ionisationsvermögen nach der Gefrierpunktsmethode ergab, dafs, obiger Konstitution entsprechend, in wss. Lsg. eine Ionisation nicht eintritt. Wässriges NH_3 liefert Anlagerungsprodd., welche noch näher untersucht werden sollen. Eine dieser isomere Verb., das *β-Trirhodanatodiaquodiamminchrom* erhält man durch vorsichtige Oxydation von REINECKE's Salz (5 g) mit Salpeters. (1 Vol. HNO_3 : 2 aq.) bei etwa 100°. Diese Verb., in ist W. etwas schwerer l., als die α-Verb. und unterscheidet sich auch durch ihre Krystallform von jener: α-Verb. Sechsseitige Tafeln. Kantenwinkel 120°. Hexagonal. Färbung mehr blaurot. β-Verb. Vierseitige Tafeln, Kantenwinkel 104° und 76°. Monosymmetrisch. Färbung mehr gelbrot. Bei 50—60° werden beide vollständig zers. Aufserdem unterscheiden sich die beiden Isomeren durch Löslichkeit, Färbung u. die krystallographische Ausbildung einer Reihe von Additionsprodd. mit Salzen von Schwermetallen und stickstoffhaltigen Basen. — Durch kurzes Erhitzen mit einer konz. Lsg. von Alkalirhodanid werden beide Isomere in dasselbe Salz von REINECKE zurückverwandelt.

In seinen theoretischen Ausführungen über diese Verbb. hebt Vf. vor allem hervor, dafs, wie die Bestimmungen der Ionenzahlen ergaben, in beiden Isomeren $Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}$ sich keine Rhodangruppe als Ion verhält, dafs sie dementsprechend nicht die Rkk. des Sulfocyanions zeigen, dafs demnach die Annahme unzulässig ist, eine oder mehrere Rhodangruppen seien durch Vermittelung von NH_3 an das Metallatom gebunden, wie es die Theorie von JÖRGENSEN will. Vielmehr steht das Verhalten dieser Verbb. sowie das des REINECKE'schen Salzes in vollständiger Übereinstimmung mit den bei den Triamminkobaltnitriten, bezw. dem Diamminkobaltkaliumnitrit (ERDMANN's Salz) gemachten Erfahrungen, bei denen ebenfalls kein negatives Radikal mehr als Ion fungiert. — Vf. führt weiterhin aus, dafs die Isomerie der beiden Trirhodanide auf Grund der Formulierungsart von JÖRGENSEN unverständlich ist, und giebt schliefslich auf Grund des seiner Theorie entsprechenden Oktaëderschemas ein Bild von der mutmafslichen räumlichen Konfiguration des Salzes von REINECKE, sowie der aus ihm entstehenden isomeren Oxydationsprodd. (Z. anorg. Ch. **15**. 243 bis 277. 3/11. [23/7.] Zürich. Univ.) MEYER.

W. Spring, *Beobachtungen über die Hydrolyse des Ferrichlorids.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 237—49; C. **97**. II. 997.) WACHTER.

Charles H. Herty u. **T. R. Boggs**, *Studie über die gemischten Haloide und Halothiocyanate des Bleies.* Die Resultate der Verss. sind kurz folgende: $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bilden isomorphe Mischungen in jedem Verhältnis. $PbBr_2$ und PbJ_2 bilden zwar auch Mischkryst., bei denen jedoch stets $PbBr_2$ vorwaltet. Ähnliche Mischkryst. liefern $PbCl_2$ u. PbJ_2, bei denen $PbCl_2$ immer überwiegt. Wahre chemische Verbb. liefern dagegen $PbCl_2$ u. $Pb(CNS)_2$ u. $PbBr_2$ u. $Pb(CNS)_2$, während PbJ_2 u. $Pb(CNS)_2$

weder Mischkryst., noch eine chemische Verb. ergeben. — Ähnliche Unterss. über Merkurisalze sollen folgen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 820—24. Okt. [24/8.] Georgia. Univ.) Hefelmann.

A. Mosnier, *Über einige Verbindungen von Bleijodid mit anderen Jodiden von Metallen und organischen Basen.* Vf. hat die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 444; C. **95**. I. 681.) erhaltene Reihe von Doppeljodiden des Bleies vervollständigt u. folgende Verbb. erhalten: 1. $3PbJ_2 \cdot 4NH_4J \cdot 6H_2O$. Wird bei 105° wasserfrei. Feststellung der Dissociationsspannung zwischen 19 und 98,5°. W. zers. das Doppelsalz. (Quantitative Verfolgung der Dissociation bei verschiedenen Temperaturen.) Auch Methyl- u. Äthylalkohol wirken in demselben Sinne spaltend wie W. Bildungswärme Cal. + 3,75. 2. $3PbJ_2 \cdot 4N(CH_3)_4J$. Seidenartige, stark doppeltbrechende Prismen. Bildungswärme Cal. + 5,29. 3. $3PbJ_2 \cdot 4N(C_2H_5 \cdot)_4J$. Weise mkr. Stäbchen. Wird durch W. nicht zers. Bildungswärme + 4,76. 4. $3PbJ_2 \cdot 4N(C_6H_5)H_3J$. Gelbliche Nadeln. W. zers. Bildungswärme Cal. + 44,12. 5. a) $2NaJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$. Stark doppelbrechend. Die Krystalle werden am Lichte grünlich; verlieren bei 100° das W. Quantitative Studium der Zers. durch W., Methyl- u. Äthylalkohol; dieselbe verläuft ebenso wie beim Ammoniumsalz. Bildungswärme Cal. + 98,16. b) $2NaJ \cdot PbJ_2 \cdot 6H_2O$ krystallisiert aus der Mutterlauge von a). Die Krystalle polarisieren stark und sind sehr stark doppeltbrechend. Verhält sich gegen W. etc. wie a) Bildungswärme Cal. + 97,23. 6. $2LiJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$. Gelblich. Bildungswärme + 69,02. 7. $2RbJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$. Gelbliche Nadeln. Bildungswärme + 102,03. 8. $2PbJ_2 \cdot BaJ_2 \cdot 7H_2O$. Gelbliche Nadeln. Verlieren bei 100° das W. Studium der Zers. durch W. und A. bei verschiedenen Temperaturen. Die Bildungswärme des wasserfreien Doppelsalzes ist negativ — 16,7, die des wasserhaltigen positiv + 6,58. 9. $2PbJ_2 \cdot SrJ_2 \cdot 7H_2O$. Rötliche, oktaedrische Krystalle. Regulär. Läfst man diese Krystalle am Lichte einige Zeit in der Mutterlauge, so bedecken sie sich mit einer braunroten Schicht von *Strontiumperjodid*, $SrJ_8 \cdot 15H_2O$. Das Doppelsalz zers. sich mit W. und A. Bildungswärme + 2,84 (des wasserfreien — 3,35). 10. $2PbJ_2 \cdot CaJ_2 \cdot 7H_2O$. Gelbliche Oktaeder. Regulär. Auch hier wurde die B. eines *Calciumperjodids*, $CaJ_8 \cdot 15H_2O$, beobachtet. Zers. durch W., A. und Ä. Bildungswärme + 1,30 (des wasserfreien — 10,99). 11. $PbJ_2 \cdot 2MgJ_2$. Gelbliche Krystalle. Bildungswärme + 8,52. 12. $PbJ_2 \cdot 2ZnJ_2$. Gelbliche Krystalle, werden durch die Feuchtigkeit der Luft sofort zers. Bildungswärme + 0,74. 13. $PbJ_2 \cdot 2CdJ_2$. Kleine weifse Krystalle. Zers. sich mit W., A. und Ä. Bildungswärme + 10,30. 14. $PbJ_2 \cdot 2FeJ_2 \cdot 3H_2O$; durch Einw. von PbJ_2 auf eine gesättigte FeJ_2-Lsg. im trockenen CO_2-Strome, bei Licht- und Luftabschlufs erhalten, bildet gelbliche Krystalle. Sehr zers. an der Luft. Bildungswärme + 52,8. 15. $PbJ_2 \cdot 2MnJ_2 \cdot 3H_2O$. Kleine, braunrote Krystalle. Bildungswärme + 48,1. 16. $PbJ_2 \cdot 2CrJ_2 \cdot 3H_2O$, gelbgrüne Krystalle, durch Feuchtigkeit sehr leicht zers. Bildungswärme + 18,4. 17. $PbJ_2 \cdot 2NiJ_2 \cdot 3H_2O$. Grünliche Nadeln. Bildungswärme + 47. 18. $PbJ_2 \cdot 2CoJ_2 \cdot 3H_2O$. Grünliche, feine Nadeln. Bildungswärme + 47,8. 19. $Al_2J_6 \cdot 3PbJ_2 \cdot 10H_2O$. Bildungswärme + 190,7. 20. $Be_2J_6 \cdot 3PbJ_2 \cdot 10H_2O$. Gelbliche Nadeln. 21. $SnJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 8H_2O$. Nadeln. Bildungswärme + 8,8. 22. $3PbJ_2 \cdot SbJ_3 \cdot 12H_2O$. Schwarze, oktaedrische Krystalle. Bildungswärme + 12. 23. $3PbJ_2 \cdot BiJ_3 \cdot 12H_2O$. Feine, rötliche Nadeln. Bildungswärme + 16,7. 24. $3PbJ_2 \cdot PJ_3 \cdot 12H_2O$. Gelbliche Nadeln. Bildungswärme + 8. 25. $3PbJ_2 \cdot AsJ_3 \cdot 12H_2O$. Nadeln. Bildungswärme + 3,6.

Quecksilberjodid gab kein Doppelsalz mit PbJ_2. Verbindungen des letzteren mit Alkalichloriden u. -bromiden sollen in einer späteren Publikation näher beschrieben werden. Mit Thalliumjodür konnte Vf. nicht analoge Doppeljodide erhalten wie beim Blei. Schliefslich ergiebt ein Vergleich der bisher bekannten Doppeljodide des Bariums mit dem vom Vf. dargestellten des Bleies, dafs zwischen beiden Reihen

keinerlei Analogie besteht, was im Hinblick darauf, dafs manche Chemiker das Barium neben Calcium u. Blei stellen, von Interesse ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **12**. 374 bis 426. [November.].) Meyer.

Schlagdenhauffen, *Über die Verunreinigung der rohen Kupfersorten.* Bei mehrtägigem Digerieren von Kupferfeile mit W., Behandeln des schwach angesäuerten Filtrates mit H_2S entstand ein gelber Nd., in der Wärme ein reichlicherer orangegelber Nd. Wird die Probe nach der Erschöpfung mit H_2O mit KOH oder verd. HCl behandelt, so entsteht mit H_2S in der sauren Lsg. ein Nd. von Schwefelarsen und -antimon. Das Handelskupfer enthält also *arsenige Säure* u. *Antimonoxyd.* — Beim Erhitzen von Kupferfeile im Verbrennungsrohr im CO_2-Strom entsteht ein Sublimat von Nadeln, Oktaedern u. orthorhombischen Prismen. Die Krystalle sind in einem Gemisch von HNO_3 und HCl vollkommen l., bei der Einw. von Magnesiamixtur auf die wss. Lsg. entsteht ein reichlicher Nd. von arsensaurer Ammoniakmagnesia. Das vom NH_3 befreite angesäuerte Filtrat giebt mit H_2S einen orangefarbenen Nd. — Bei Proben anderer Herkunft zeigte das Sublimat in der Röhre alle Eigenschaften der *selenigen Säure*, deren V. im Kupfer hier wohl zum ersten Male angegeben ist. — Eine andere Probe ergab ein Sublimat von kubischen Krystallen, welche sich als *Schwefelblei* erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 573 bis 574. [18/10.*].) Hesse.

R. Engel, *Über die Zinnsäuren* werden in der Litteratur einander widersprechende Angaben gemacht. Aus den Unterss. des Vf.'s ergeben sich folgende Resultate: 1. Die reine, aus einem Metastannat oder Metastannylchlorid dargestellte, im Vakuum getrocknete *Metazinnsäure* hat die Formel $(SnO_2)_5 \cdot 5H_2O$, sie enthält ca. 11% W. 2. Die aus Stannylchlorid gewonnene, vom W. durch Absaugen oder Abpressen möglichst befreite *Zinnsäure* enthält 32,7% W. = $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Diese Verb. nimmt beim Liegen an der Luft das Ansehen eines vollkommen trockenen Körpers an, sie verliert aber kein W. Gleichzeitig verwandelt sie sich partiell in Metazinns., deren Ggw. durch B. von Metastannylchlorid bei Einw. von HCl nachzuweisen ist. Dieselbe Umwandlung findet beim Aufbewahren von Zinns. in W. statt. — 3. Bei eingehender Verfolgung dieser Umwandlung beobachtet man die B. eines Prod., welches nur 8% W. enthält, welches ohne weitere Umwandlung jahrelang ohne Veränderung der Zus. und der Eigenschaften aufbewahrt werden kann. Bei Einw. von HCl findet B. von Stannylchlorid und Metastannylchlorid statt. Die Umwandlung der Zinnsäure in Metazinnsäure in der Kälte ist also begrenzt. Aus dieser Thatsache erklären sich die Widersprüche bei den verschiedenen Autoren, insbesondere die Unterschiede in dem Wassergehalt der verschiedenen Verbb., welche bald Zinns., bald Metazinns. genannt worden sind. Die einzig mögliche Erklärung dieser Erscheinung scheint die folgende: Bei der Umwandlung der Zinns. in Metazinns. bildet sich eine Verb. der beiden SS., ein *Metastannylstannat.* Eine solche Verb. würde aus den Komponenten unter Abspaltung von H_2O entstehen, wie ein Salz aus einer S. u. einer Base. Hieraus wird die geringere Menge H_2O erklärlich. Ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung kann vorläufig nicht erbracht werden, da ein Mittel zur quantitativen Trennung von Stannylchlorid und Metastannylchlorid fehlt. Vf. findet in den Arbeiten von Fremy (1844 u. 1848) u. von Musculus (1868) Bestätigungen dieser seiner Annahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 651—54. [2/11.*].) Hesse.

M. Vèzes, *Über Plato-plati-Additionsverbindungen.* Vf. hat früher durch Einw. von SS. auf Kaliumplatonitrit ein von ihm saures Kaliumtriplatohexanitrit genanntes Salz beschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 99; C. **93**. I. 464). Das Salz ist kupferrot, giebt aber eine nur sehr schwach gefärbte Lsg.; dieselbe Eigenschaft haben

die von WERNER näher studierten Additionsprodd. von Plati- und Platoverbb. (Z. anorg. Ch. **12**. 46; C. **96**. I. 1187); Vf. konstatiert, daſs eine Konstitutionsanalogie zwischen seiner Verb. $Pt_2O(NO_2)_6K_2H_4$ u. jenen Verbb. nicht besteht. Ob die von MIOLATI jüngst beschriebene Verb. (Atti R. Accad. dei Lincei [5] **5**. II. 355; C. **97**. I. 160), die er als identisch oder jedenfalls als analog dem sauren Kaliumtriplatohexanitrit betrachtet, sich den WERNER'schen Anschauungen unterordnen läſst, ist vorläufig noch nicht zu entscheiden. (Z. anorg. Ch. **15**. 278—80. 3/11. [25/7.] Bordeaux. Univ.) MEYER.

Hellmuth Baron Buxhoevden und **G. Tammann**, *Die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit.* Erwärmt man Krystalle von Magnesiumplatincyanür unter ihrer gesättigten Lsg., so beginnt bei 45,5° Umwandlung der roten in gelbe Krystalle. Bei 46,5° mischen sich hellgrüne Krystalle bei, in welche sich mit steigender Temperatur die anderen vollständig umwandeln. Bei 87° beginnt die Umwandlung in weiſse Krystalle, welche bei 98° vollendet ist. Es handelt sich hier um vier verschiedene Hydrate des Magnesiumplatincyanürs, deren Umwandlungspunkte u. Löslichkeitskurven genau festgestellt wurden. Die Resultate lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben; es sei nur erwähnt, daſs die zwischen 0° und 40° aus der gesättigten Lsg. ausgeschiedenen roten Krystalle wechselnde Zus. besitzen, welche etwa zwischen $MgPtCy_4 + 6{,}9\ H_2O$ u. $6{,}6\ H_2O$ schwankt. Die Krystalle sind dabei vollkommen homogen und nicht verwittert. (Z. anorg. Ch. **15**. 319—27. 3/8. [30/7.] Dorpat.) MEYER.

Organische Chemie.

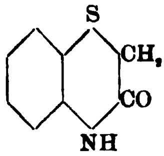
H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol.* Bringt man Nitrosobenzol und Diazomethan in äth. Lsg. zusammen, so erhält man unter N-Entw. goldgelbe Nadeln (aus A.) vom F. 182—183° (vgl. auch Vf., B. Dtsch. chem. Ges. **28**. 860; C. **95**. I. 1109). Für die $C_{14}H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzte, sehr unbeständige Verbindung giebt Vf. mit allem Vorbehalt die Konstitutionsformel, $C_6H_5 \cdot \overset{O}{\dot{N}} > CH \cdot CH < \overset{O}{\dot{N}} \cdot C_6H_5$, nach welcher die Substanz ein *Glyoxim-N-phenyläther* wäre. Hierfür sprechen folgende Gründe: 1. Die Verb. giebt bei der Spaltung Glyoxal u. Phenylhydroxylamin. — 2. Sie entsteht auch aus diesen Agenzien (ferner auch aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin, (nach BAMBERGER, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich, **1897**. 178)] und 3. Sie wird durch Essigsäureanhydrid in *Oxanilid*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, umgelagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2461—63. 8/11. [25/10.] Chem. Laborat. d. Univers. Tübingen.) STELZNER.

T. H. Norton, *Derivate der Benzolsulfonsäure.* 1. *Benzolsulfobromid*, $C_6H_5SO_2Br$, wird am einfachsten dargestellt durch Verreiben von trockenem $C_6H_5SO_3Na$ mit PCl_5 im Mörser, Waschen mit W. und Trocknen über $CaCl_2$. D^{21}. 1,693; Kp. (unkorr.) 140—141°. — 2. *Natriumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_3Na$, aus Na_2CO_3 und Ba-Benzolsulfonat erhalten. Kleine, weiſse, wasserfreie Blättchen, schm. (unter Zers.) gegen 450°; unl. in Ä. und Bzn.; swl. in A.; l. in 1,75 Tln. W. von 30°, in 0,8 Tln. w. W. — 3. *Kaliumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_3K$, lange Prismen, schm. bei 408°; l. in 0,66 Tln. W. von 30°, in 0,29 Tln. sd. W. — 4. *Ammoniumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_3NH_4$, aus Ba-Salz und $(NH_4)_2SO_4$ dargestellt. Hygroskopische Krystalle. schm. bei 256° (Zers. bei 236°); l. in 1,02 Tln. k. u. in 0,31 Tln. sd. W., l. in 5,2 Tln. k. A. u. in 3,1 Tln. sd. A., unl. in Ä. und Bzn. — 5. *Lithiumbenzolsulfonat*, $C_6H_5SO_3Li$, sternförmig gruppierte Nadeln, schm. bei dunkler Rotglut; l. in 1,02 Tln. W. von 30° und in

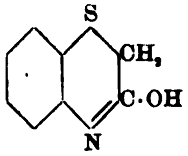
0,5 Tln. sd. W.; l. in 0,5 Tln. k. A. und in 0,9 Tln. sd. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 835—38. Okt. [27/8.] Cincinnati. Univ.) HEFELMANN.

Oskar Unger und **G. Graff**, *Über die Einwirkung α-bromierter Säuren und Ketone auf o-Aminothiophenol.* [Vergl. UNGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 607. (C. **97**. I. 926) und die Dissertation von G. GRAFF, Tübingen 1897.] — Bei der Darst. des *Ketodihydrobenzoparathiazins* empfiehlt es sich, Brom- und nicht Chloressigester mit o-Aminothiophenol zu mischen und das Rohprod. aus verd. A. umzukrystallisieren, wobei die als Zwischenprod. anzunehmende Verb. $HBr \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, vollständig in das Benzo-p-thiazin übergeht. Für letzteres kommen die

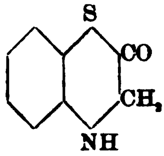
I.



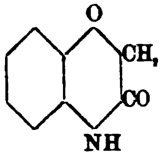
II.



III.

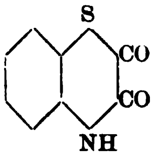


IV.

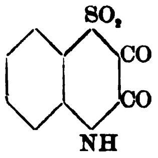


Formeln I., II. und III. in Betracht, von welchen III., da die Substanz in konz. salzsaurer Lsg. durch $NaNO_2$ in eine mit β-Naphtolnatrium zu roten Azofarbstoffen kuppelnde Diazoverb. $Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ übergeführt wird, auszuschließen ist, während zwischen I. u. II. nicht entschieden werden konnte, da weder Säureanhydride, noch CH_3J einwirkten. [Ein ähnlich passives Verhalten hat auch DUPARC (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1942; C. **87**. 930) bei dem analogen Ketodihydrobenzo-p-oxazin (IV.) von FRITZSCHE (J. pr. Ch. [2] **20**. 288; C. **79**. 772) beobachtet.] — KOH sprengt den Lactamring in I. leicht unter B. von *o-aminophenylthioglykolsaurem Kalium*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOK$, auf; ebenso scheinen konz. SS. zu wirken. NH_3, $NH_2 \cdot OH$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, Amylnitrit verändern die Substanz nicht, welche auch gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist, während sie von Phosphorchloriden in ein Gemisch komplizierter blauvioletter Farbstoffe umgewandelt wird. Oxydationsmittel, am besten CrO_3 in Eg.-Lsg., erzeugen große, schwach gelbe Krystalle (aus Bzl.) vom F. 140—150°, die mit Phenylhydrazin gelbe Nadeln eines Hydrazons vom F. 137°, welches die BÜLOW'sche Rk. zeigte, gaben, und vielleicht die *Oxalylverbindung des o-Aminothiophenols* (V.), bezw. deren *Sulfon* (VI.) darstellen. — Destilliert man das Ketodihydrobenzo-p-thiazin über ein rotglühendes Gemisch von Cu- u. Zn-Staub, so bildet sich *Indol* (VII.), analog, wie nach GOSKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 233;

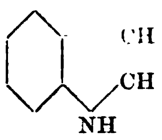
V.



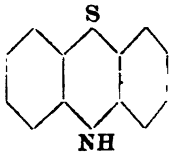
VI.



VII.

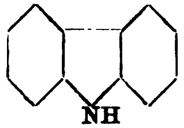


VIII.

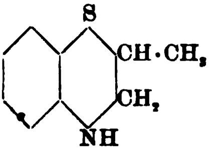


C. **87**. 336) aus Thiodiphenylamin (VIII.) Carbazol (IX.) erhalten wird. — *α-Methylketodihydrobenzo-p-thiazin* (X.), aus α-Brompropions. und o-Aminothiophenol. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus Lg.; F. 128°. — *α-Äthylketodihydrobenzo-p-thiazin* (XI.) aus α-Brombutters. Konzentrisch gruppierte Prismen aus Lg.; F. 105—106°; wl. in h. Lg.; sonst ll. — *α-Phenylketodihydrobenzo-p-thiazin* (XII.), aus Phenylbromessigsäure. Nadeln aus Bzl.; F. 204°; zl. in h. A., Bzl., $CHCl_3$; die farblose Lsg. in konz. Schwefels. wird allmählich lebhaft kirschrot. — *β-Phenylbenzo-p-thiazin* (XIII.) ist bereits Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 609 (C. **97**. I. 926) beschrieben; man

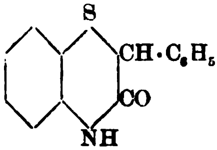
IX.



X.

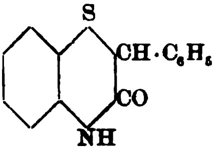


XI.

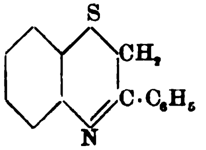


krystallisiert es am besten aus Epichlorhydrin um. — Dem Einwirkungsprod. von α-Chloracetessigester auf o-Aminothiophenol in äther. Lsg. sollte der Analogie nach die Formel XIV. zukommen; dieselbe erscheint den Vffn. jedoch zweifelhaft, da die *Verbindung* $C_{12}H_{13}NO_2S$ (goldgelbe, aufser in W. und Lg. sll. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 145°) leicht zers. ist. In der gelben Lsg. der Substanz in konz. HCl erzeugt

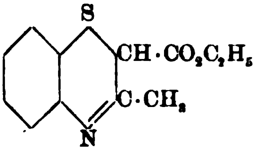
XII.



XIII.

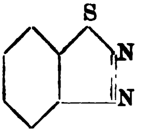


XIV.

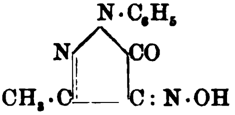


$NaNO_2$ *Phenylendiazosulfid* (XV.); beim Erhitzen mit Phenylhydrazin werden *Diaminodiphenyldisulfid*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, u. *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon* (XVI.) (vgl. Schönbrodt, Liebig's Ann. **253**. 193; C. **89**. II. 653) erhalten. Kochen mit KOH ergiebt eine *Säure* $(C_2H_2O)_x$ (Nadeln aus Lg.; 159°. — Na-Salz. Blättchen), die möglicherweise *Isodehydracetsäure*, $C_8H_8O_4$, ist.

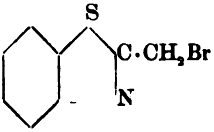
XV.



XVI.

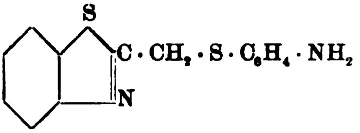


XVII.

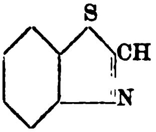


Die bereits in der eingangs zitierten Mitteilung erwähnte Rk. zwischen o-Aminothiophenol und Bromacetylbromid, $Br\cdot CH_2\cdot CO\cdot Br$, verläuft in zwei Phasen. Zunächst bildet sich *μ-Brommethylbenzothiazol* (XVII.); dieses wirkt alsbald auf ein zweites Mol. o-Aminothiophenol ein unter B. der l. c. beschriebenen Base vom F. 88 bis 89°, für welche jetzt die Formel $C_{14}H_{12}N_2S_2$ und die Konstitution XVIII. ermittelt wurden. Das Chlorhydrat dieser Base ist gegen A. beständig; die Lsg. in konz. HCl wird von $NaNO_2$ in eine Diazoverb. übergeführt, die mit β-Naphtolnatrium

XVIII.



XIX.



einen orange Azofarbstoff liefert. In verd. schwefels. Lsg. wird die Base von $KMnO_4$ zu Benzothiazol-μ-carbons., bezw., da diese bereits in w. W. unter Entw. von CO_2 zers. wird, zu *Benzothiazol* (*Methenylaminothiophenol*) (XIX.) selbst oxydiert. — Die früher erwähnten citronengelben Schüppchen, die in verd. salzs. Lsg. mit $NaNO_2$ aus der Base $C_{14}H_{12}N_2S_2$ entstehen, sind eine Diazoamidoverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2389—99. 8/11. [1/10.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

Hans Rupe, *Über einige Derivate des Guajakols.* (Vgl. auch MULH. 1897. Tome **66**). Das von BEST (LIEBIG's Ann. **255**. 184; C. **90**. I. 470) bereits auf anderem Wege erhaltene *p-Nitrosoguajakol*, $C_6H_3\cdot(OH)^1\cdot(OCH_3)^2\cdot NO^4$, stellt man vorteilhaft wie folgt dar: 6 g Guajakol werden in 3 ccm wasserfreiem Methylalkohol gel. und im Einschmelzrohr zunächst mit einer Lsg. von 1 Mol. Na in 15 Tln. $CH_3\cdot OH$ versetzt; dann bringt man etwas mehr, als die theoretische Menge Äthylnitrit, in ein Reagensglas eingeschmolzen, hinzu, schliefst das Einschmelzrohr, zertrümmert durch Schütteln das Reagensglas und überläfst die sich meist unter heftiger Wärmeentw. einleitende Rk. 12 Stdn. sich selbst. Nachdem man alsdann noch 2—4 Stdn. im Wasserbad erwärmt hat, wäscht man das in dunkelgrünen Krusten ausgeschiedene Na-Salz mit Ä. und zerlegt es durch verd. HCl. — Das aus Essigester in gelblichen Täfelchen, die sich bei 150° bräunen und bei 165° zers., erhaltene p-Nitrosoguajakol wurde von BECKENKAMP und THESMAR krystallographisch untersucht; von alkal. Ferricyankaliumlsg. wird es zu *p-Nitroguajakol*, $C_6H_3(OH)^1\cdot(OCH_3)^2\cdot NO_2{}^4$, oxydiert (gelbe, sehr lange Nadeln aus sd. W.; F. 103—104°; ll. in A., Ä., sd. W.; riecht schwach nach Vanille; die Lsg. in Alkalien und kohlens. Alkalien ist purpurrot. — *Dinitroguajakol*, $C_6H_2(OH)^1\cdot(OCH_3)^2\cdot(NO_2)_2{}^{4,6}$ (?). Bildet sich beim Eintragen von Nitrosoguajukol in eiskalte, entfärbte Salpeters. (D. 1,45). Gelbe glänzende Blättchen: F. 123—124°; vermutlich identisch mit dem von HERZIG (Monatshefte f. Chemie **3**. 825; C. **83**. 150) beim Einleiten von N_2O_3 in äth. Guajakollsgg. erhaltenen Prod. — *p-Amidoguajakol*, $C_6H_3(OH)^1\cdot(OCH_3)^2\cdot NH_2{}^4$, am besten durch Reduktion der Nitrosoverb. mit $SnCl_2$(+ Sn) + HCl erhalten, krystallisiert aus W. in glänzenden Prismen vom F. 176—177° unter Zers., die zwl. in k. A., W., unl. in Bzl. sind. — Chlorhydrat, $C_7H_9NO_2\cdot HCl$. Hellgrüne Platten aus verd. HCl; von BECKENKAMP und THESMAR krystallographisch untersucht; läfst sich bei —5° (nicht ganz glatt) diazotieren; beim Zusatz von Cu_2CN_2 und Erwärmen auf dem Wasserbad wird *p-Cyanguajakol*, $C_6H_3(OH)^1\cdot(OCH_3)^2\cdot CN^4$, erhalten. Nadeln aus W.; F. 89—90°; riecht ziemlich stark nach Vanille; vgl. auch MARCUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3654; C. **92**. I. 159). — Versucht man, *Brenzkatechin* auf die eingangs erwähnte Weise zu nitrosieren, so tritt, unter sehr starker Entw. von Wärme und Schwarzfärbung der Fl., eine so heftige Rk. ein, dafs das Rohr mit grofser Gewalt zertrümmert wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2444—49. 8/11. [22/11]. Chemie-Schule. Mülhausen i/E.)

STELZNER.

J. A. Le Bel, *Krystallform der Chloroplatinate der Diamine.* Die meisten der untersuchten Diamine wurden durch Einw. des Jodürs vom kohlenstoffreichsten Radical auf das Monamin des anderen dargestellt. Sind die Basen durch Fraktionieren untrennbar, so wird das Chlorhydratgemisch mit Natriumnitrit behandelt und so das Monamin zerstört, während das Triamin unangegriffen bleibt und das Nitrodiaminderivat in Form öliger Tropfen destilliert. Nach dem Auswaschen mit verd. HCl wird die ölige Fl. durch Sieden mit konz. HCl zers. Es ist hier hiuzuzusetzen, dafs die kohlenstoffreichen Triamine in gleicher Weise auf das Nitrit wirken u. eine Nitroverb. geben, die unter Umständen von der gesuchten abweicht, sich aber durch Fraktionieren abtrennen läfst. Zur Herstellung der Doppelsalzkrystalle mischt man am besten 0,1 g des einen Salzes mit dem äquivalenten Gewicht des anderen und prüft dann mittels einer D.-Bestimmung, ob eine Rk. stattgefunden hat. In diesem Falle liegt D. zwischen den DD. der verwendeten Verbb., während man im entgegengesetzten Falle höchstens Mischkrystalle der einfachen Salze mit nahezu unverändertem D. erhält. Vf. bestimmte auf dem angedeuteten Wege die Axenverhältnisse u. Winkel *a c* von 24 Doppelsalzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 351—54. [9/8.*].) HAZARD.

Albert Edinger, *Über die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine.* Für das vom Vf. bereits beschriebene (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2456; J. pr.

Chem. [2] **54.** 340; C. **96.** II. 1100; **97.** I. 242), aus Chlorschwefel und Chinolin, neben anderen Prodd. entstehende *Thiochinanthren* wurde jetzt die Formel $C_{18}H_{10}N_2S_2$ ermittelt und festgestellt, dafs die Verbindung ungiftig ist. Ferner ergab sich, dafs allgemein bei obiger Rk. die Substitution von H durch S nur dann stattfindet, wenn eine N-haltige Base vorliegt, welche wenigstens einen Bzl.-Kern mit vollen zentralen Bindungen aufzuweisen hat, dagegen nie, wenn im Benzolkern nur partielle zentrale Bindung vorhanden oder ein H durch ein OH ersetzt ist. — Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 oder von SCl_2 auf *o-Toluchinolin* $C_{10}H_9N$ wird die CH_3-Gruppe eliminiert, und es entstehen Derivate des Chinolins, die jedoch nicht identisch mit den aus diesem u. Chlorschwefel erhaltenen sind: Neben einer Verbindung, der die Formel $(C_9H_5NS)_2$ oder eine H-reichere zukommt [F. oberhalb 360°; giebt mit HNO_3 *Nikotinsäure* (β-$C_5H_4N\cdot CO_2H$)], wurden in der Hauptmenge das *Bz-1,3-Dichlorchinolin* $C_9H_5NCl_2$ von La Coste (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15.** 561; C. **82.** 357) u. ein *Tetrachlorchinolin* $C_9H_3NCl_4$ vom F. 121° erhalten. — Bei der Verwendung von S_2Cl_2 entstand aus *o-Oxychinolin* das Hebebrand'sche *Dichlor-o-oxychinolin*, $C_9H_4(OH)NCl_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** 2980; C. **88.** 1619), aus *p-Oxychinolin* ein Monochlorprod. vom F. 187° und aus *Isochinolin* ein Trichlorprod. vom F. 124°, während aus *Pyridin* noch keine analysenreine Substanz gewonnen werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2418—20. 8/11. [Sept.] Med. chem. Univers.-Laborat. Freiburg i. Br.)

Stelzner.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin.* Die zum gleichen Zweck, wie bei den früheren Arbeiten, gemachten Verkettungsversuche mit Bromfettsäureestern ergaben folgende Verbb. *α-o-Toluidoisovaleriansäureäthylester.* $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(COOC_2H_5)CH(CH_3)_2$. Aus α-Bromisovaleriansäureester und o-Toluidin durch 9-stünd. Erhitzen auf 170—180°. In der Fraktion vom Kp. 282—284°. Krystalle F. 30°. Beim Verseifen entsteht eine S. vom F. 101°, welche beim Destillieren in CO_2 und *Isobutyl-o-toluidin* zerfällt. Letzteres ist ein farbloses, nach Salbei riechendes Öl vom Kp_{758}. 230—235°, *α-m-Toluidopropionsäureäthylester.* $CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot CH(CH_3)CO\cdot OC_2H_5$. Entsteht analog. Schwach gelblich gefärbtes Öl. Kp_{767}. 271—276°. *α-m-Toluidobuttersäureäthylester*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)CO\cdot OC_2H_5$. Gelbliches Öl. Kp_{745}. 281—285°. *α-m-Toluidophenylessigsäureäthylester.* $CH_3\cdot C_6H_4NHCH\cdot(C_6H_5)COOC_2H_5$. Aus α-Bromphenylessigester. Farblose Krystallwarzen aus Lg. F. 109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2464—68. 8/11. [28/10.] Labor. des Polytechnikums zu Riga.)

Posner.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XVIII. Paratoluidin.* Es wurden folgende Verbb. erhalten: *α-p-Toluidoisovaleriansäureäthylester.* $CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. Aus α-Bromisovaleriansäureester und p-Toluidin. Zähes Öl. Kp_{758}. 295°. Liefert beim Verseifen die *α-p-Toluidoisovaleriansäure.* Weifse, blättrige Krystalle aus 25%igem A. F. 110° ll. in h. W., ferner in A., Ä., Bzl., Lg., Chlf. u. Eg. *α-p-Toluidophenylessigsäureäthylester.* $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)COOC_2H_5$. Farblose, silberglänzende Nädelchen aus Gemisch von Ä. und Lg. F. 85—86°. *p-Tolyliminodiessigsäurimid.* $CH_3\cdot C_6H_4N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CO}{CH_2CO}{>}NH$. Aus gleichen Mengen p-Toluidin und Chloracetamid durch Erwärmen bis 85° und nachherige Kühlung. Dann wird 1½ Stunden auf 150° erhitzt. Farblose, stark glänzende Schüppchen. F. 195°, wl. in k. A., W., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Lg. und verd. Mineralss. zl. in k. Eg. und h. W. ll. in h. A., Chlf., k. und h. Aceton, h. Eg. und conc. Mineralss. *p-Toluidoacetamid.* $CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot CH_2CONH_2$. Aus den gleichen Substanzen unter Zusatz von trocknem Natriumacetat durch Erhitzen bis 130°. Aus h. W. umkrystallisiert. F. 163°. *α-p-Toluidopropionsäureamid.* $CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot CH\cdot(CH_3)CONH_2$. Aus Brompropionsäureamid und Toluidin (2 Mol.) bei 68°. Identisch mit der aus dem Nitril dargestellten

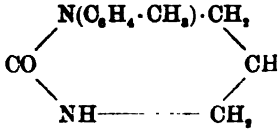
gleichen Verb. Erhitzt man weiter, oder nimmt man statt des angewandten Amids das betreffende p-Toluid, so entsteht *α-p-Toluidopropionsäure-p-toluid.* $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot CH(CH_3)CO \cdot NHC_6H_4CH_3$. Kleine Sternchen aus A. F. 158°. *α-p-Toluidobuttersäureamid.* $CH_3 \cdot C_6H_4NHCH(C_2H_5)CONH_2$. Nadeln aus h. W. oder Bzl. F. 138° ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in Ä., k. Bzl. und h. Lg. *β-p-Toluidoisobuttersäureamid.* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2CH(CH_3)CONH_2$. Entsteht wie die früher untersuchten analogen Verbb. aus *α*-Bromisobuttersäureamid unter Umlagerung. Prismen oder Nadeln aus A. F. 144°, l. in A., Bzl., Chlf., Aceton, Lg., wl. in Ä. u. k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2469—75. 8/11. [28/10.] Labor. des Polytechnikums zu Riga.) Posner.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen. XIX. Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen.* Die erhaltenen Verbb. sind: *m-Xylido-α-propionsäureäthylester.* $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3NH \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Aus m-Xylidin und *α*-Brompropionsäureester. Grofse, wasserklare Prismen. F. 42°. Kp_{755}. 274—275°. *m-Xylido-α-buttersäureäthylester.* $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3NH \cdot CH(C_2H_5)COOC_2H_5$. Wasserklares Öl. Kp_{755}. 285—290°. *m-Xylidophenylessigsäureäthylester.* $(CH_3)_2C_6H_3NH \cdot CH(C_6H_5)CO \cdot OC_2H_5$. Kleine, farblose Stäbchen oder warzenförmig geordnete Prismen aus Lg. F. 90,5°.

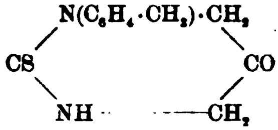
Bezüglich der theoretischen Folgerungen aus der quantitativen Verfolgung der in den vorstehend referierten Arbeiten untersuchten Reaktionen mufs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2476—80. 8/11. [14/16.] Labor. des Polytechnikums zu Riga.) Posner.

Martin Fränkel, *Über Trimethylen-p-tolyldiamin und γ-Jodpropylamin.* Substituierte Trimethylendiamine der Form $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$ lassen sich auf 2 Wegen gewinnen: 1. durch Kombination von *γ*-Brompropylphtalimid mit Aminen und Abspaltung des Phtalsäurerestes aus diesen Prodd.; 2. durch Reduktion N-alphylierter Pyrazole. Nach letzterem Verf. hat Balbiano (Gaz. chim. ital. **18**. 360; C. **89**. I. 194) das den Gegenstand der vorliegenden Unters. bildende *Trimethylen-p-tolyldiamin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$[4], bereits erhalten; die Darst. gröfserer Mengen und die genauere Charakterisierung der Base gelang jedoch erst, als Vf. die erstere, von Gabriel und seinen Schülern so oft erfolgreich benutzte Methode in Anwendung brachte. — *p-Toluidopropylphtalimid*, $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wird aus *γ*-Brompropylphtalimid und p-Toluidin bei 150° erhalten. Citronengelbe Nadeln aus Essigester; F. 134—136°; wl. in Lg., sonst ll. — Chlorhydrat. Nadeln; F. 198°; dissociiert in Berührung mit W. — Wendet man bei obiger Rk. je 1 Mol. Brompropylphtalimid und p-Toluidin an, so bildet sich *p-Toluidodipropyldiphtalimid*, $[C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot]_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln; F. 124°; wl. in A. — Beim 4-stündigen Kochen der ersteren Verb. mit der 10-fachen Menge 20%ig. Salzs. wird Phtals. abgespalten u. *Trimethylen-p-tolyldiamin* erhalten. Farblose, später gelbliche Fl. von unangenehm ammoniakal. Geruch; D^{15}. 1,0253; Kp_{760}. 283°; ll. in A., Ä.; etwas l. in W.; zieht begierig CO_2 an; färbt sich mit $FeCl_3$ himbeerrot; giebt mit $CHCl_3$ + KOH Isonitrilrk. — Chlorhydrat. $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Säulchen; F. 257°; ll. in W., A.; unl. in Ä., $CHCl_3$, Lg. — Pt-Salz, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 205°. — Au-Salz. Goldgelbe, zers. Krystalle. Pikrat., $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Grünlichgelbe, unregelmäfsig verzweigte Säulchen aus

I.

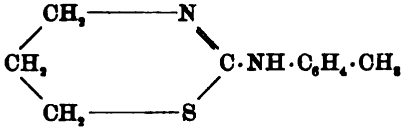


II.



A.; F. 113°. — Trimethylen-p-tolyldiamin wird in salzs. Lsg. von KCNO leicht in *p-Toluidopropylharnstoff*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ übergeführt. Prismen; unl. in Lg., sonst zl.; F. 152° unter Entw. von NH_3 und Übergang in *Trimethylen-p-tolylharnstoff* (I). Viereckige Täfelchen; F. 207°; zl.; die Salze werden durch W. zerlegt. — Der analoge *Trimethylen-p-tolylthioharnstoff* (II) wird gewonnen, wenn man den beim Eindampfen einer salzs., mit Rhodankalium versetzten Trimethylen-p-tolyldiaminlsg. erhaltenen Rückstand allmählich auf 140° erhitzt. Rhombische Prismen aus W.; F. 188°; l. in $CHCl_3$, Ä., Essigester, Bzl.; fast unl. in Lg. — Mit CS_2 reagiert das Diamin heftig unter B. des dithiocarbamins. Salzes, $CS[NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot SH \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, welches sternchenförmige Nadeln von eigentümlichem Geruch darstellt, die in A. u. $CHCl_3$ ll., in Ä., Bzl. wl. sind u. sich bei ihrem F. 125° oder längerem Kochen mit W. in H_2S, Trimethylen-p-tolyldiamin und den Thioharnstoff II zers. — Mit salpetriger S. liefert das Diamin die *Nitrosoverb.*, $NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, ein gelbes, aromatisch riechendes Öl von stark basischen Eigenschaften, das mit Wasserdampf flüchtig ist, sich aber beim Erhitzen für sich zers. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N_3O \cdot HCl$. Rötlichweiße, einseitig zugespitzte Nadeln; F. 175°; unl. in Essigester, verd. Salzs.; sonst ll. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

III.



Bei Verss., das Nitrosamin zu einem Hydrazin zu reduzieren oder es in eine die NO-Gruppe im Benzolkern enthaltende Verb. umzulagern, trat stets, wie dies auch Francis (J. Chem. Soc. London **71**. 422; C. **97**. I. 1121) beim Dinitrosoäthylen-p-toluidin, $C_2H_4[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$, beobachtet hat, Abspaltung von salpetriger S. u. Regenerierung des Diamins ein.

Die Einw. von CH_3J auf p-Toluidopropylphtalimid führt, unter Abspaltung von Methyl-p-toluidin, zum *γ-Jodpropylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, das man jedoch leichter durch Umsetzung von γ-Brompropylphtalimid mit NaJ in sd. alkoh. Lsg. erhält. Große, dreiseitige Tafeln aus A., die sich nach einiger Zeit gelb färben, F. 88°. — Durch Spaltung mit Salzsäure wurde *γ-Jodpropylamin*, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, erhalten, ein hellgelbes, schweres, leicht zers. Öl von fischartigem Geruch [Das von A. W. Hofmann (Sitzungsberichte der Kgl. preuß. Acad. d. Wiss. **1884**. 1229) durch Anlagerung von HJ an Allylamin erhaltene Jodpropylamin ist als die isomere β-Verb., $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot NH_2$, anzusehen.] — Jodhydrat, $C_3H_8NJ \cdot HJ$, rhombische Tafeln, F. 166°; ll. in A., unl. in Ä.; zers. sich leicht unter Abgabe von J. — Pikrat, $C_3H_8NJ \cdot C_6H_3N_3O_7$, kleine, gelbe Nadeln aus W., F. 134—135°. — Pt-Salz, $(C_3H_8NJ \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Täfelchen. — *γ-Jodpropylbenzamid*, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, beim Benzoylieren von γ-Jodpropylamin nach Schotten-Baumann erhalten. Große Säulen oder seideglänzende Nädelchen, F. 68°, ll. — Ergiebt mit p-Toluidin, ca. eine Stunde bei 170° verschmolzen, *Benzoyltrimethylen-p-tolyldiamin*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, lichtbraune, ll. Prismen. — Vereinigt man γ-Jodpropylamin mit p-Tolylsenföl in äth. Lsg., so entsteht das Jodhydrat des *Trimethylen-p-tolyl-ψ-thioharnstoffs* (III.) als krystallinisches Pulver, aus dessen wss. oder (besser) alkoh. Lsg. KOH den freien ψ-Thioharnstoff ausscheidet. Irisierende, viereckige Täfelchen aus W., F. 135°; fast unl. in Bzl.; l. in A., Ä.; all. in $CHCl_3$; die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch. — Jodhydrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HJ$, glänzende Täfelchen aus W., F. 200°. — Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Kryställchen, F. 170°. —

Pt-Salz, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, kleine, rötlichgelbe Nadeln, F. 208°. — *Methyl-p-toluidopropylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2 : N.(CH_2)_3.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$, aus Methyl-p-toluidin u. γ-Brompropylphtalimid bei 170°, gelbe Täfelchen aus Essigester, F. 125°, ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2497–2510. 8/11. [25/10.] I. Chem. Inst. der Univers. Berlin.) STELZNER.

H. J. Taverne, *Einwirkung von Salpetersäure auf die Amide der Benzoësäure, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure.* Die Nitrierung der drei Amide geschah wie früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 33; C. **97**. I. 1047) bei niedriger Temperatur, indem 1 g Amid nach und nach zu 5 g reiner durch Eisw. abgekühlter Salpeters. zugesetzt, und dann die Fl. direkt in die zehnfache Menge Eisw. gegossen wurde, so dafs eine Erhitzung möglichst vermieden wurde. Als Prodd. wurden erhalten: 1. Bei der Nitrierung des Benzamids (F. 156°): *m-Nitrobenzamid* (F. 142°, farblose Nadeln aus sd. W.). — 2. Bei der Nitrierung des Phenylacetamids (F. 156°): *p-Nitrophenylacetamid*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (F. 191°; feine Nadeln aus sd. W.). — 3. Bei der Nitrierung des Phenylpropionamids (F. 103°): *p-Nitrophenylpropionamid*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (F. 174—175°, feine, glänzende, Nadeln aus sd. W.; ll. in Ä., A.; wl. in h. Bzl., Chlf.). — Es zeigten sich daher dieselben Erscheinungen, wie bei der Nitrierung der methylierten Amide der gleichen SS., indem bei kurzer Dauer und niedriger Temp. auch hier nur ein Derivat mit einer Nitrogruppe im Kern, und zwar in m-Stellung im Benzamid, in p-Stellung in den beiden anderen Verbb. erhalten wurden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 253—56. 20/10. Leiden. Univ. Lab. d. organ. Chemie.) WACHTER.

Heinrich Goldschmidt und **Curt Wachs**, *Über Anilidbildung.* Aus den von GOLDSCHMIDT u. REINDERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1369. 1899; C. **96**. II. 244. 588) ausgeführten Unterss. über die Umlagerung der Diazoamidokörper hatte sich ergeben, dafs in der Lsg. eines Anilinsalzes in Anilin das Salz in S. und Base gespalten sei. Ist dies richtig, so mufs auch in der Lsg. von Essigs. in überschüssigem Anilin freie Essigs. zugegen sein, die zu einem sehr kleinen Bruchteil in Ionen gespalten ist. Dann erfolgt die Bildung des Anilids der Bildung eines Esters in alkoh. Lsg. analog:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NHCOCH_3,$$
$$C_2H_5OH + CH_3COOH = H_2O + C_2H_5OCOCH_3.$$

GOLDSCHMIDT hat für die Esterifizierung in Abwesenheit einer katalytisch wirkenden stärkeren S. nachgewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2208; C. **96**. II. 820), dafs die Esterbildung nach dem für dimolekulare Rkk. geltenden Gesetz verläuft. Bei Anwesenheit einer stärkeren S. wird die Esterbildung beschleunigt, und sie ist dann von der Konstitution der zu esterifizierenden S. unabhängig, die Rk. also eine monomolekulare, abhängig dagegen von der Konzentration des Katalysators.

Es wurde geprüft, ob Gleiches für die B. des *Acetanilids* aus Anilin u. Essigs. gelte. Bei Abwesenheit einer fremden stärkeren S. ergab sich sowohl aus der Formel von VAN'T HOFF, als aus der von NOYES, dafs die Ordnung der Rk. durch die Zahl 2 auszudrücken ist. Dies ist durch Autokatalyse zu erklären. Indem der Vf. annimmt, dafs die Dissociation der Essigs. in den Lsgg. in Anilin auch bei grofsen Verschiedenheiten der Konzentration konstant ist, gelangte er zu der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

Hier bedeutet a die Anfangskonzentration der Essigs., x ihre Konzentration zur Zeit t. DONNAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2422; C. **96**. II. 1077), der davon ausgegangen war, dafs die Dissociation der S. sich mit ihrer Konzentration ändern müsse, hatte für den Fall, dafs Autokatalyse vorliegt, gefolgert, dafs die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot m^3 (a-x)^3$$

sein müsse, wobei m den Dissociationsgrad ausdrückt. Da GOLDSCHMIDT Konstanz für k in dem Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot m (a-x)^2$$

gefunden hatte, könne Autokatalyse nicht erfolgen. GOLDSCHMIDT hält aber an seiner Auffassung fest, weil der Dissociationsgrad sich nicht ändere, und glaubt, dies aus den experimentellen Ergebnissen seiner früheren Verss. über die B. der Diazoamidoverbb. folgern zu können.

Die Werte von K sind nicht durchweg konstant. Dies erklären die Vff. durch die Veränderung des Mediums infolge des Auftretens von W. Thatsächlich ergaben Verss., in denen dem Anilin von vornherein W. zugesetzt war, daſs K kleiner ist, als wenn das W. erst durch die Rk. entsteht. Gute Konstanten wurden erhalten, als die B. von *Propionanilid* und von *Acet-o-toluidid* bei Ausschluſs fremder Katalysatoren untersucht wurde.

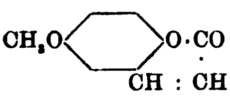
Bei Zusatz fremder stärkerer SS. wird die Rk. beschleunigt, und sie wird von der Konzentration der umzusetzenden S. unabhängig, verläuft also nach der Formel für monomolekulare Rk.:

$$K = \frac{1}{t}\, 2{,}3 \log. \frac{a}{a-x}.$$

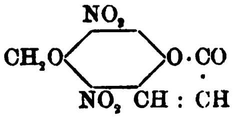
Wurde Pikrins. als katalysierende fremde S. zugesetzt, so zeigte sich K konstant. Die Beschleunigung durch den Zusatz der Pikrins. ist aber bei weitem nicht so groſs, als bei der Rk. zwischen Essigs. und A. Sie ist auch der Konzentration der Pikrins. nicht proportional. Es scheint, daſs die Dissociation der Essigs. durch die Pikrinsäure erst dann vollständig zurückgedrängt wird, wenn die Konzentration der Pikrins. einen bestimmten Wert erreicht hat. Auch in Ggw. von Pikrins. wird die Geschwindigkeit der Anilidbildung durch Wasserzusatz herabgedrückt. In analoger Weise wie auf die B. des Acetanilids wirkt Pikrins. auch auf die B. des Propionanilids. Wurde zu dem System Anilin und Essigs., Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff gesetzt, so verlief die Rk. gleichfalls nach dem Typus der monomolekularen Rk. Äquivalente Mengen Bromwasserstoff u. Pikrins. bewirken gleiche Gröſsen der Geschwindigkeitskonstanten. Bei verschiedenen Verdünnungen derselben katalytisch wirkenden Säure nahm die Geschwindigkeitskonstante langsamer ab, als die Konzentration der S. Die Resultate machen es den Vff. wahrscheinlich, daſs, ebenso wie im Anilin die SS. im freien Zustande vorhanden sind, auch im W. die krystallwasserhaltigen Stoffe als Anhydride zugegen sind. (Z. physik. Ch. **24**. 353—65. 29/10. Heidelberg.) BODLÄNDER.

P. Biginelli, *Einfluſs der Methoxyle auf die Diazotierung einiger aromatischer Verbindungen.* Wird das Oxymethylcumarin (I.) von TIEMANN in dem fünf- bis sechsfachen seines Gewichtes an HNO_3 (D. 1,5) gelöst, so entsteht *Dinitro-m-oxymethylcumarin* (II., III. oder IV.). Gelbe Nadeln aus A. oder Ä., F. 149—150°. Vf. bevorzugt für letztere Verb. Formel III.; wird diese Verb. mit Eisenpulver und

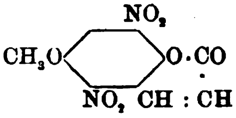
I.



II.

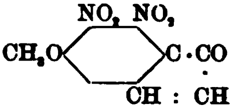


III.

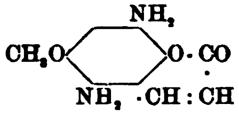


verd. Essigs. auf dem Wasserbade erhitzt, so verwandelt sie sich in *Diamidooxymethylcumarin* (V.), Nadeln oder Blättchen aus A., F. 227—228°, welches beim Diazotierungsversuch eine schwarze, unl., nicht sublimierbare Substanz liefert. Eine ähnliche Substanz erhält man beim Diazotieren des *Diamidodiacetylhydrochinons* (VI.) von NIETZKI u. PREUSSER, womit bewiesen erscheint, daſs die Diazotierungsanomalie nicht

IV.

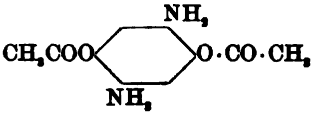


V.

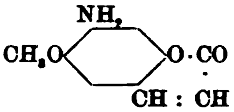


von der Cumaringruppe abhängt. Bei wenig veränderten Nitrierungsbedingungen erhält man statt der oben erwähnten Dinitroverb. III. *Mononitrooxymethylcumarin*, $C_{10}H_7NO_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 155—156°, reduzierbar zu *Monoamidooxymethylcumarin* (VII.), $C_{10}H_9NO_3$, prismatische, blau fluoreszierende Krystalle aus A., F. 222—223°, deren

VI.

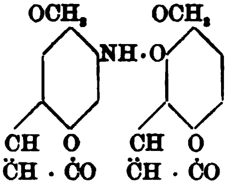


VII.

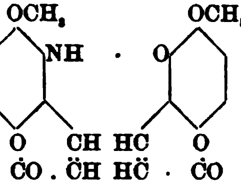


Acetylverb. bei 207—208° (nach dem ersten Schm. bei 211—212°) schm. Sowohl die Acetylverb., als auch das freie Amin liefern bei der Diazotierung eine rote, unschmelzbare und unl. Verb., welcher Vf. nach einer Stickstoffbestimmung eine der Formeln VIII. oder IX. zuerteilen möchte.

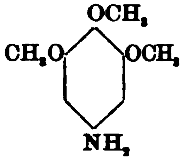
VIII.



IX.

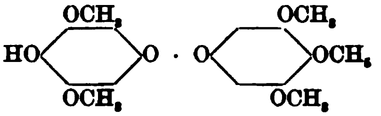


X.

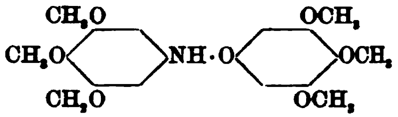


Wird das Aminotrimethylpyrogallol X. von WILL einer ähnlichen Diazotierung unterworfen, so entsteht neben wenig einer Verb., welche bei 243—244° schm., in Ä. und NaOH l. ist und als das *Chinhydron* (XI.) angesehen wird, gleichfalls ein schwarzes unl. Prod., dessen Stickstoffbestimmung auf die Formel XII. paſst.

XI.



XII.

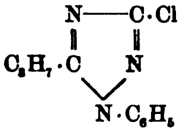


Die Methoxyle verhindern also teilweise die Diazotierung von Amidoverbb. indem sich in einer Anfangsphase der Reaktion Kondensationsprodd. zwischen Amidoverbb. und Hydroxylverb. bilden. (Gaz. chim. ital. II. 347—57. 31/10. [6/5.] Rom. Univ.-Lab. f. pharm. Chem.) FROMM.

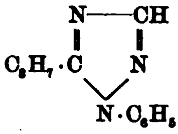
Astrid Cleve, *Über einige Phenyltriazole* (II.) (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2671; C. **97**. I. 58). *5-Propyl-1-phenyl-3-chlor-1,2,4-triazol* (I.), aus

Propylphenyloxytriazol u. PCl_5, stellt, nach der Dest. im Vakuum, ein gelbliches, zähfl. auch in der Kältemischung nicht erstarrendes Öl dar, das bei gewöhnlichem Druck unter erheblicher Zers. bei 326,5° siedet; D. 1,1884. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_3Cl \cdot HCl$. Glänzende Schuppen. — *5-Propyl-1-phenyl-1,2,4-triazol* (II.), durch Reduktion von I. mit konz. HJ + rotem P. Farbloses, sich an der Luft bräunendes Öl; D. 1,0827;

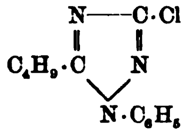
I.



II.

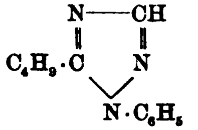


III.

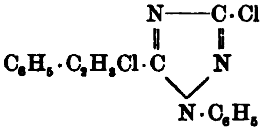


Kp_{760}. (nicht ganz unzers.) 285—286°. — $C_{11}H_{13}N_3 \cdot 2HgCl_2$. In Büscheln vereinigte, stumpf abgeschnittene Prismen aus A.; F. 111—112°; wl. in Lg., sonst sll.; durch W. und verdd. SS. zers. — *5-Butyl-1-phenyl-3-chlor-1,2,4-triazol* (III.). Gelbliches, zähflüssiges Öl; D. 1,1547; Kp_{760}. 327—328° (korr.). — *5-Butyl-1-phenyl-1,2,4-triazol* (IV.). Ziemlich leichtflüssiges Öl; Kp. 288—289°. — Pikrat, $C_{12}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

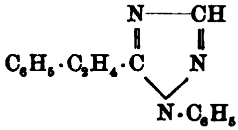
IV.



V.

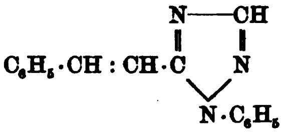


VI.

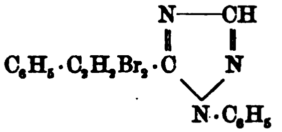


Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 136°. — $C_{12}H_{15}N_3 \cdot HgCl_2$. Strahlig verbundene, schräg abgeschnittene Prismen; F. 116°. — *5-Phenylchloräthyl-1-phenyl-3-chlor-1,2,4-triazol* (V.); aus dem Styrenylphenyloxytriazol von Widman (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1952; C. **96**. II. 489) u. PCl_5; Tafeln oder abgeflachte Nadeln; F. 112—113°; ll. in h. A., Ä., Bzl.; unl. in W. und SS. — *5-Phenyläthyl-1-phenyl-1,2,4-triazol* (VI.). Sehr zähflüssiges Öl; Kp_{45}. 340—350°; kaum flüchtig mit Wasserdampf. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Hellrotgelbe Krystalle; wird bei 100° wasserfrei u. bei 180—190° zers. — *5-Styrenyl-1-phenyl-1,2,4-triazol* (VII.), beim Einleiten von

VII.



VIII.

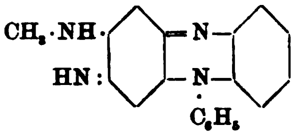


Br-Dämpfen in auf 160° erhitztes Phenyläthylphenyltriazol. Prismen aus Lg.-Bzl., bezw. glitzernde Schuppen aus verd. A.; F. 119—120°; sll. in h. A., Bzl.; fast unl. in k. Lg., W. — Hydrochlorat. Nadeln aus konz. Salz., die leicht HCl abgeben. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbrote, strahlige Blättchen. — Pikrat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Dünne, gelbe Prismen; F. 167°; zwl. in A. — *5-Phenyldibromäthyl-1-phenyl-1,2,4-triazol* (VIII.). Seidenglänzende, strahlig vereinigte Nadeln; F. 152°; ll. in A., Bzl.; wl. in Lg.-Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2433—38. 8/11. [Okt.] Univ.-Lab. Upsala.) Stelzner.

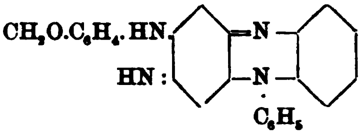
O. Fischer und **C. Giesen**, *Über die Einwirkung von Basen auf Aposafranin.* Die bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 361; C. **96**. I. 704) von O. Fischer und E. Hepp studierte Rk. zwischen Aposafranin und Anilin, Phenylendiamin etc. ist noch auf einige weitere Basen übertragen worden, wobei sich ergeben hat, dafs

die Monamine Induline, die Diamine auch Fluorindine zu erzeugen vermögen. *Methylaminoaposafranin* (I.), aus salzs. Aposafranin, freiem und salzs. Methylamin bei 5—6-stünd. Erhitzen im Rohr auf 100°, neben einem swl., anscheinend komplexen Körper. Das Bromid $C_{19}H_{16}N_4$·HBr dieses Indulins krystallisiert aus W. oder verd. A. in schönen braunen Nädelchen. — Die Salze sind in W. meist ll.; ihre alkoh. Lsg. fluoresziert schwach braun und färbt sich auf Zusatz von Mineralss. rot unter

I.

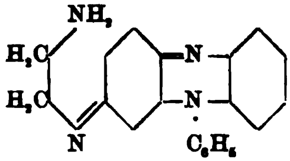


II.

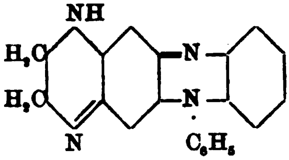


Verschwinden der Fluorescenz. Die orangerote Lsg. der einfachsauren Salze wird auf Zusatz von konz. HCl fuchsinrot, wie auch die Lsg. in konz. Schwefels. gefärbt ist. — Die Lsgg. der Base sind gelb. — *p-Anisidinoaposafranin* (II.). Grüne, beim Reiben elektrisch werdende Kryställchen aus viel A.; die Lsgg. sind braun. — Chlorhydrat, $C_{25}H_{20}N_4O$·HCl. Gelbgrüne Nadeln aus A.; die Lsg. in konz. Salzs. oder Schwefels. ist violett, beim Verd. rot. — Beim Kochen von salzs. Aposafranin mit Äthylendiamin u. dessen Chlorhydrat in alkoh. Lsg. entstehen zwei Prodd.: ein indulinartiges und ein durch Oxydation aus diesem entstandenes fluorindinartiges, welches am bequemsten erhalten wird, wenn man die Rk. bei 150—160° vor sich

III.

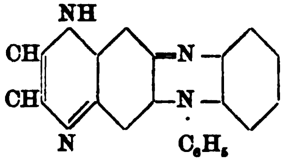


IV.

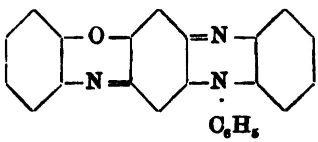


gehen läßt. — Das erstere, $C_{20}H_{18}N_4$ (III.) oder $C_{20}H_{16}N_4$ (IV.) zusammengesetzt, wird aus seiner orangeroten alkoh. Lsg. durch W. in spießigen Krystallen mit bläulichgrünem Reflex gefällt; die Lsgg. fluoreszieren nicht; Lsg. in Essigsäure braun, in verdd. Mineralss. violett, in konz. Schwefels. blau, nach dem Verdünnen rot; das Chlorhydrat, welches starkes Färbevermögen besitzt, l. sich in h. W. oder A. gelbstichig rot. Das auch durch Oxydation mit HgO in Nitrobenzollsg. aus vorliegendem erhaltene zweite Prod. dürfte die Formeln $C_{20}H_{16}N_4$ (IV.) oder $C_{20}H_{14}N_4$ (V.) besitzen; man erhält es aus C_6H_5·NO_2 als flimmernde, grünglänzende, krystallinische

V.



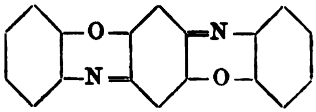
VI.



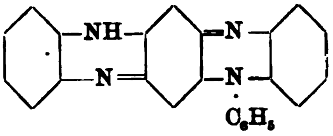
M.; die sich zu einem braungelben Pulver zerreiben läßt. Der F. liegt sehr hoch; die Substanz sublimiert teilweise als bräunlichgelber Rauch; swl.; die Lsgg. in Bzl., Xylol etc. sind gelb mit schön grüngelber Fluorescenz; die alkoh. Lsg. wird durch wenig HCl rot, durch mehr violett und dann blau gefärbt; Lsg. in Eg. weinrot, in konz. Schwefels. blau. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine Mono-

acetylverb. $C_{20}H_{15}N_4(COCH_3)$ oder $C_{20}H_{13}N_4(COCH_3)$ als bräunlicher, swl. Nd. erhalten. — *Triphenoxazin-N-phenylazin* (VI.), aus Aposafranin und o-Amidophenol steht seiner Konstitution nach zwischen Triphendioxazin (VII.) und Phenylfluorindin

VII.



VIII.



(VIII.). Braunrote Nädelchen aus Benzoësäureäthylester; swl.; Lsg. in A. kirschrot, in Benzol oder Toluol gelbrot mit blutroter Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure tiefblau. — Die blauen Auflösungen der Salze fluoreszieren rot. — Auch mit *o-Naphtylendiamin* vereinigt sich Aposafranin in alkohol. Lsg. zu einem fluorindinartigen Körper, der swl. ist; seine rote alkoh. Lsg. fluoresziert blutrot, nach dem Ansäuern erscheint sie blau und die Fluoreszenz grünlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2489 bis 2494. 8/11. [25/10.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Paul Metzger, *Beiträge zur Charakteristik des Holzkörpers der Eiche.* 1. Splint und Kernholz enthalten denselben Gerbstoff, dessen Zus. ziemlich genau der Formel von BÖTTINGER $C_{15}H_{18}O_{11}$ entspricht. Der Gerbstoff der Rinde scheint sich in etwas zers. Zustande zu befinden und Phlobaphen einzuschliefsen. Beide Gerbstoffe spalten sich beim Kochen mit verd. SS. in Phlobaphene, Galluss. u. Glucose, sind also als Glucoside aufzufassen. Das Phlobaphen, $C_{88}H_{24}O_{18}$, vermag 12 Acetylgruppen aufzunehmen. Galluss. wurde in freiem Zustande in Rinde, Splint und Kern jeden Alters nachgewiesen. 2. Rinde, Splint und Kernholz enthalten dasselbe Fett, bestehend aus den Glycerinestern der Palmitins., Stearins., Cerotins. und Öls. Ferner wurde Cholesterin nachgewiesen, aber keine höheren einwertigen Alkohole, also auch kein Wachs. 3. In allen 3 Teilen der Holzkörper fanden sich Oxals., Äpfels. und Weins. 4. An Kohlehydraten wurden nachgewiesen: Glucose und Rohrzucker frei in allen 3 Holzteilen; Stärke nur im Splint und im Kernholz; Pentosane in Rinde, Splint und Kernholz in wechselnden Mengen. 5. Der Gehalt an Asche nahm in der Rinde von der Wurzel zum Gipfel hin ab, im Splint und Kernholz dagegen zu; nur bei einer im Juni nach vollständiger Entw. der Triebe gefällten Eiche nahm der Aschengehalt auch im Splinte und Kernholz ab. P_2O_5 nahm in der Rinde nach dem Gipfel hin zu, im Splinte und Kernholz dagegen ab. Nur der Splint der jüngsten Triebe zeigte Zunahme an P_2O_5. Cl war in keiner Asche nachzuweisen. (Inaug.-Dissert. München. **1896**; Bot. Centr.-Bl. **68**. 48; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 678—79. Oktober [Referent RICHTER.].) HAEFCKE.

H. Möller, *Über das Vorkommen von Phloroglucin in den Pflanzen.* Frühere Forscher, wie WEINZIERL, LINDT u. WAAGE (Ber. Dtsch. botan. Ges. **8**. 250; C. **90**. II. 1017), glauben auf Grund makro- und mikrochemischer Farbenrkk. (Rk. von WESELSKY: Phloroglucin giebt mit Anilin- oder Toluidinnitrat und etwas KNO_2 zinnoberroten Nd.; Rk. von LINDT: Phloroglucin giebt mit etwas Vanillin und HCl das schön rot gefärbte Phloroglucinvanillein) Phloroglucin in einer Reihe von Pflanzen nachgewiesen zu haben. Eingehende Unterss. des Vf.'s ergaben jedoch, dafs die angewandten Reagenzien WESELSKY's u. LINDT's nicht nur mit Phloroglucin, sondern auch mit anderen Gerbstoffen reagieren. Letztere haben das Eintreten von Färbungen

in den untersuchten Pflanzenteilen u. Fällungen in den Pflanzenauszügen veranlafst. Es gelang nicht, Phloroglucin in irgend einer Pflanze nachzuweisen, u. ist dasselbe aus der Reihe der Pflanzenstoffe zu streichen. (Ber. Dtsch. Pharm. G. **7.** 344—52. 5/11. [16/9.] Greifswald.) v. Soden.

C. Gerber, *Untersuchung über die Umwandlung der Zuckerstoffe in Öl bei den Oliven.* Der direkte Beweis dieser Umwandlung des Zuckers, insbesondere des Mannits in Fette ist noch nicht geliefert worden, obwohl de Luca (C. r. d. l'Acad. des sciences vom 26/8. 1861, 15/9. und 22/9. 1862) aus seinen Verss. folgert, dafs zwischen dem Mannit u. dem Öl der Oliven einige Beziehungen bestehen müssen. Vf. hat durch Unters. des Gasaustausches, welcher zwischen der Atmosphäre u. den Oliven in den verschiedenen Stadien ihrer Entw. stattfindet, den Beweis erbracht. Die Unters. ergab folgendes: 1. Der Respirationskoeffizient $\frac{CO_2}{O}$ ist bei den Oliven in der ersten Zeit, d. h. in derjenigen Periode, in welcher de Luca die Ggw. einer grofsen Menge Mannit und einer sehr geringen Menge Fett konstatierte, kleiner als 1. — 2. Der Respirationsquotient wird >1, wenn die noch grünen Oliven dicker werden, und wenn sie violettrot werden, d. h. während derjenigen Periode, in welcher nach de Luca die Verminderung des Mannits und die Vermehrung des Fettes stattfindet. — 3. Werden die Früchte während der vorhergehenden Periode vom Baum abgenommen, so vermindert sich der Respirationsquotient, welcher gröfser als 1 ist, allmählich u. wird allmählich <1. Eine kleine grüne Olive, welche 5,6 g wog, ergab bei 17° folgende Versuchsresultate:

Datum:	Dauer des Versuches:	CO_2 entwickelt in Kubikzentimetern:	O absorbiert in Kubikzentimetern:	$\frac{CO_2}{O}$
11. Oktober	25 Stdn.	48,53	38,28	1,46
12. „	22 „	48,69	34,78	1,40
13. „	22,5 „	45,35	34,35	1,32
14. „	22 „	39,13	34,33	1,14
15. „	22,92 „	31,48	31,80	0,99
16. „	26,50 „	26,13	26,13	1,00
18. „	35,33 „	20,75	26,02	0,82
19. „	33,08 „	18,83	24,45	0,77
21. „	38,17 „	16,99	24,62	0,69
22. „	33 „	17,15	25,22	0,68

Da die Oliven einerseits keine Citronens., Weins., Äpfels. enthalten, wodurch ein gröfserer Quotient als 1 bewirkt wird, welcher vom Vf. Säurequotient genannt wurde, andererseits kein A. von den Früchten gebildet wird, welche Erscheinung gleichfalls von einem gröfseren Quotienten, dem Gärungsquotienten, begleitet wird, so mufs man zwischen der Zerstörung des Mannits u. diesem gröfseren Quotienten eine Beziehung annehmen.

Wenn aber der Mannit einfach oxydiert würde, so würde der Quotient kleiner als 1 sein:

$$C_6H_{14}O_6 + 13O = 6CO_2 + 7H_2O; \quad \frac{CO_2}{O} = 0,92.$$

Wenn der Mannit sich in Fett verwandelt, so kann diese Umwandlung nur erfolgen, wenn der Quotient gröfser als 1 ist. Nimmt man mit Gautier (Chimie biologique. 1. Ausgabe. S. 58), dafs die Umwandlung von Mannit in Öl nur durch Abspaltung von H_2O und CO_2 erfolgt:

$$11C_6H_{14}O_6 = C_{51}H_{94}O_6 + 30H_2O + 15CO_2,$$

so mufs die Atmosphäre an CO_2 reicher werden. Unabhängig davon finden die allgemeinen Erscheinungen der Atmung statt, welche in Abwesenheit von Citronens., Weins. und Äpfels. sich durch einen Quotienten verraten, welcher gleich oder kleiner als 1 ist (vgl. die Arbeiten von BONNIER und MANGIN). Die Superposition dieser beiden Erscheinungen: B. von Öl aus dem Mannit und normale Atmung wird also durch Entstehen eines Quotienten, welcher gröfser als 1 ist, in die Erscheinung treten. Dieser ist durch die Verss. des Vf.'s konstatiert worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 658—61. [2/11.*].) HESSE.

Max Rosenfeld, *Ein Beitrag zur Kenntnis des salzsauren Hämins.* Während NENCKI (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **18**. 401 u. **20**. 323) für das Hämin die Formel $C_{32}H_{30}N_4FeO_3$ nachgewiesen hat, hat CLOETTA (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 349; C. **96**. I. 260) nach einer anderen Darstellungsmethode Hämin von der Zus. $C_{30}H_{34}N_3FeO_3$ erhalten. Vf. zeigt, dafs nach dem Verf. CLOETTA's dargestelltes Hämin aus Pferdeblut dieselbe Zus., wie das von CLOETTA aus Rinderblut gewonnene besitzt, nur 0,5% Wasserstoff weniger enthält. Hämin, nach NENCKI dargestellt, hatte denselben hohen Stickstoffgehalt, wie er von NENCKI gefunden ist. Wurde jedoch die Methode NENCKI's insofern modifiziert, als das Blutpulver mittels Zentrifugierens nach vorherigem Verdünnen mit Glaubersalzlsg. bereitet wurde, wurden die der Formel CLOETTA's entsprechenden niedrigen Stickstoffwerte erhalten. Vf. schliefst daraus, dafs den Präparaten, die nach NENCKI's Verf. erhalten werden, eine stickstoffreiche Substanz beigemengt ist. Es liefs sich in ihnen Phosphor (als Molybdänfällung nach dem Verschmelzen mit Soda und Salpeter) nachweisen, weshalb Vf. vermutet, dafs die verunreinigende Substanz Nukleïn, aus den farblosen Blutkörperchen stammend, ist.

Auf folgende Weise wurde Hämin, welches wie das CLOETTA's auf 1 Atom Eisen, 3 Atome Stickstoff enthielt, gewonnen: Frisches Rinderblut wird defibriniert u. nach Vermischen mit 2%ig. Glaubersalzlsg. zentrifugiert, der vom Serum befreite Blutkörperchenbrei mit 2%ig. Glaubersalzlsg. aufgerührt und wieder zentrifugiert. Die Blutkörperchen werden mit dem doppelten Volum 96%ig. A. versetzt, nach 1 bis 2 Stdn. abfiltriert u. bei Zimmertemperatur getrocknet. Von dem gepulverlen Blutpulver werden 300—400 g mit 96%ig. A. im Kolben zum leicht beweglichen Brei vermengt. Hierauf wird von einer Lsg. von wasserfreier Oxals. in A. so lange zugesetzt, bis die rote Farbe in eine intensiv braune umgeschlagen ist. Die Filtrate werden nach 24 Stdn. nochmals filtriert u. tropfenweise mit einer konz. alkoh. Salzs. versetzt. Die Häminkrystalle, welche sich sogleich auszuscheiden beginnen, werden mit A., Ä. und dann mit W. gewaschen. Die Krystalle werden aus h. A. unter Zusatz von alkoh. Salzs. umkrystallisiert.

Der Chlorgehalt ist nicht konstant. Beim Auswaschen der Krystalle mit W. ist ein Verschwinden der Chlorrk. nicht zu erzielen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 137—46. 28/10. Strafsburg. Lab. f. exp. Pharmakol.) SIEGFRIED.

Ludolf Breul, *Kann der Zuckergehalt des normalen Harnes durch einseitige Ernährungsweise und andere noch in den Bereich des Physiologischen fallende Bedingungen zu höheren Graden gesteigert werden?* Die Versuche sind an Vf. selbst, einem 24-jährigen gesunden Manne, ausgeführt. Der Zucker wurde als Glucosazon bestimmt. Die in 24 Stdn. ausgeschiedene Menge Traubenzucker betrug 0,36—1,95 g. Der Zuckergehalt des Harnes beträgt meistens 0,5—0,06%. Anhaltender reichlicher Genufs grofser Mengen von Kohlehydraten, sowie der Genufs einer an Amylaceen reichen Nahrung nach 23-stündiger Karenz steigerten den Zuckergehalt des Harnes wesentlich, bis zu 0,203%. Diese Steigerung der normalen Zuckerausscheidung nach

kohlehydratreicher Nahrung kann durch erhöhte Muskelarbeit und Wärmeabgabe beschränkt werden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 1—28. 28/10. Strafsburg. Lab. d. mediz. Klinik.) SIEGFRIED.

Max Cloetta, *Über die Uroprotsäure, einen neuen Bestandteil des Harnes.* Der Hundeharn wird zur Darst. des uroprotsauren Bariums mit Kalk oder Baryt ausgefällt und nach Entfernung des Überschusses dieser Basen mit Schwefelsäure oder Kohlens. bei neutraler oder schwach alkal., aber nicht saurer Rk. bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, unter Erwärmen mit Ätzbaryt vollständig gesättigt u. mit dem vierfachen Volum 95%ig. A. versetzt. Der grobflockige, gelbbraune Nd. wird abfiltriert und mit W. gewaschen. Das so erhaltene basisch uroprotsaure Barium wird durch Schwefels. zers. und die Lsg. der Uroprots. mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach Entfärben der Lsg. des uroprotsauren Bariums mit Tierkohle wird sie auf ein kleines Volum eingeengt und mit A. versetzt. Aus 4 l Hundeharn, wenn die Hunde reichlich mit Fleisch gefüttert waren, wurden so 2 g Bariumverb. gewonnen. Die Analysen des Bariumsalzes führen zu der wahrscheinlichen Formel $C_{66}H_{116}N_{20}SO_{34}$ + nH_2O für die *Uroprotsäure.*

Die S. wird als ein Abkömmling des Eiweifses angesehen. Sie giebt keine Biuretrk. Durch Zers. mit verd. Schwefels. wurde eine Melanin ähnliche Substanz, das *Uromelanin,* sowie Ameisens., Kohlens. und Ammoniak gewonnen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 29—39. 28/10. Strafsburg. Lab. für exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Frédéric Landolph, *Optisches Drehungsvermögen und Reduktionsvermögen von Fliegenfleisch.* Vf. traf in Chile auf verwesenden Kadavern eine zahllose Menge Fliegen, welche die fauligsten und giftigsten Substanzen sehr schnell verschwinden liefsen. Vf. nimmt daher an, dafs die Fliegen ein Ferment besitzen, wodurch sie zu einer solchen Leistung befähigt werden. Es wurde eine wss. Lsg. von Fliegenfleisch untersucht. Dieselbe ist milchig, hinterläfst einen gelben, nicht krystallinischen Verdampfungsrückstand. Die Lsgg. sind stark linksdrehend, 1 g Substanz pro Liter H_2O bewirkt im PFISTER-STREIT'schen Polaristrobometer eine Ablenkung von ca. 1½ Grad. Das Reduktionsvermögen ist gröfser, als das Reduktionsvermögen des diabetischen Zuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 613. [26/10.*].) HESSE.

Hans Leber, *Zur Physiologie und Pathologie der Harnsäureausscheidung beim Menschen.* I. Über den Einflufs des A., insbesondere der Maltonweine auf die Harnsäureausscheidung.

Der Alkoholgenufs hatte keinen wesentlichen Einflufs auf die Harnsäure- und N-Ausscheidung, auch konnten keine Beziehungen zwischen gichtischen Exacerbationen und der Menge der ausgeschiedenen Harns. beobachtet werden. Bei gesunden Personen war der A. ohne Einflufs auf die Harnacidität, bei Gichtkranken steigerte er dieselbe. (Berl. klin. Wchschr. **34**. 956—58. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus. Abteilung von v. NOORDEN.) SIEGFRIED.

Hans Leber, *Zur Physiologie und Pathologie der Harnsäureausscheidung beim Menschen.* (Schlufs.) 2. Über den Einflufs schwacher Kochsalzwässer auf die Ausscheidung der Harnsäure. Der Genufs des Kochsalzbrunnens (Homburger Elisabeth-Brunnen) vermehrte die Harnsäureausscheidung um ein geringes. Bei einer anderen Versuchsperson war die Harns. nicht vermehrt. Die Harnacidität und die Phosphors. waren nicht beeinflufst. Ebenso wenig wurde der Eiweifsumsatz gesteigert. — 3. Untersuchungen über die Citronenkur. Bei mehreren Patienten (Gelenkrheumatismus, Muskelrheumatismus, Gicht, harnsaure Diathese) wurde die aus Laienkreisen stammende Citronenkur angewendet, jedoch in keinem Falle mit durchschlagendem Erfolge. Auf die Ausscheidung des Stickstoffes u. der Harns.

war der reichliche Genufs der Citronen ohne merklichen Einflufs. Hingegen wurde im Kot mehr Stickstoff gefunden. (Berl. klin. Wchschr. **34.** 984—87. 8/11. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus. Abteilung v. NOORDEN.) SIEGFRIED.

Analytische Chemie.

Otto Bleier, *Über eine zweckmäfsige Form von Chlorcaliumröhren.* Da die gebräuchlichen Chlorcalciumröhren infolge ihrer langgestreckten Form leicht an das Gehäuse der Wage anstreifen, hat Vf. die in den Figuren 98—100 skizzierten kompendiösen Formen gewählt, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich ist. Die dritte Form (Fig. 100) vermeidet alle Dichtungsstellen u. wird nach erfolgter Füllung mit Chlorcalcium und Überschichtung desselben mit Glaswolle vom Glasbläser abgezogen und rund geschmolzen. Giefst man das in der Kondensationskugel angesammelte W. nach der Wägung jedesmal ab, so können solche Rohre für zahlreiche Analysen dienen. (Bezugsquelle: PAUL HAACK, Wien IX.) (Chem.-Ztg. **21.** 854. 13/9. Wien.) HEFELMANN.

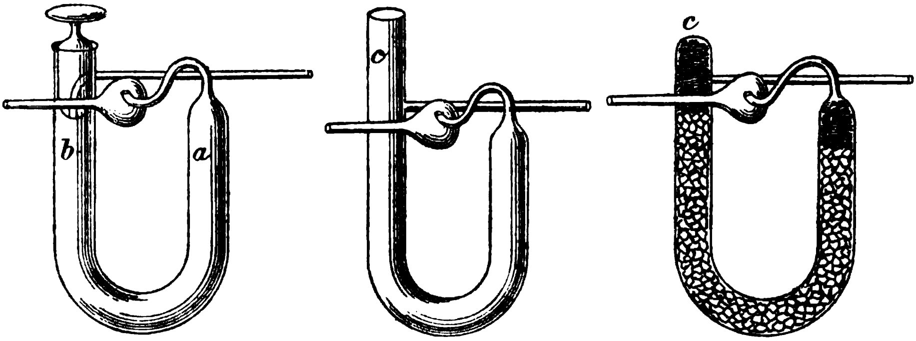


Fig. 98. Fig. 99. Fig. 100.

Wilhelm Böttger, *Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen.* Taucht man zwei mit Platin- oder Palladiumschwarz überzogene Goldelektroden, welche mit Wasserstoff gesättigt sind, in zwei durch eine Neutralsalzlösung getrennte Säurelsgg., so entsteht ein Konzentrationsstrom, indem in die schwächere Säurelsg. Wasserstoffionen aus den Elektroden wandern, während umgekehrt aus der stärkeren Lsg. Wasserstoffionen austreten und sich im neutralen Zustande an der Elektrode ausscheiden. Umgiebt man beide Elektroden mit derselben Säurelsg., so entsteht kein Strom. Neutralisiert man die Lsg. an der einen Elektrode, so wächst die elektromotorische Kraft des Stromes. Beim Neutralisationspunkte steigt sie rapide, um bei Überschreitung desselben langsamer zuzunehmen. Aus den Kurven, welche die Änderung der elektromotorischen Kraft mit dem Zusatz der Titerfl. angeben, läfst sich der Neutralisationspunkt bestimmen. Die theoretisch berechnete Gestalt der Kurven wurde im allgemeinen bei den Verss. beobachtet. Die Beobachtungen wurden angestellt an Salzs., Schwefels., Essigs., Propions., Milchs., Isobutters., Phosphors., Arsens., arseniger S., Weins. u. Kohlens., sowie an Natronlauge, Ammoniak, Anilin u. Benzylamin. Die Messung der elektromotorischen Kraft erfolgte nach der POGGENDORFF-OSTWALD'schen Kompensationsmethode.

Bei starken SS. und Basen liefs sich der Neutralisationspunkt sehr scharf bestimmen. Indessen ist die gewöhnliche Titration mit Indikatoren in den meisten Fällen vorzuziehen. SS. und Basen, welche mit Indikatoren nicht scharf titriert

werden können, geben auch keine scharfen Sprünge der elektromotorischen Kraft bei der Neutralisation. Nur in wenigen Fällen läfst sich bei schwachen SS. und Basen der Neutralisationspunkt mit Hilfe des elektrometrischen Verf. annähernd genau bestimmen. Aus der Gestalt der Kurven kann man die Art der Abspaltung von Wasserstoffionen aus mehrbasischen SS. erkennen u. z. B. bei Arsens. u. Phosphors. zwei Punkte feststellen, bei denen die elektromotorische Kraft eine starke Änderung erfährt. Diese Änderungen treten bei der Neutralisation des ersten und des zweiten Wasserstoffatoms ein. (Z. physik. Ch. **24**. 253—301. 29/10. Leipzig. Physik.-Chem. Laboratorium.) BODLÄNDER.

H. Baubigny und **P. Rivals**, *Trennung und direkte Bestimmung des in einem Gemenge der Alkalisalze enthaltenen Chlors und Broms.* Durch die früheren Unterss. ist festgestellt worden, dafs zur Zers. der Alkalibromide ein Überschufs an Kupfersalz notwendig ist. Vff. haben nun den Einflufs der Konzentration der Lsgg. ermittelt. Es ergab sich, dafs die letzten Spuren Br um so schneller verjagt werden, je kleiner das Volum ist, u. dafs selbst unter Vermehrung der Menge des Cu-Salzes die Einw. auch nach sehr langer Zeit noch unvollständig ist, wenn man mit zu verd. Lsgg. arbeitet. Vff. teilen eine Reihe von Versuchsresultaten mit, aus denen der grofse Einflufs der Konzentration der Cu-Lsg. hervorgeht. Es ergab sich aber auch, dafs das Volum der Fl. selbst kein Hindernis gegen die schnelle Entfernung des Br bei 100° ist, sondern nur gegen die Erhaltung des notwendigen Sättigungsgrades an Kupfersulfat. — Es wurde ferner das Verhalten der Chloride untersucht, und es ergab sich, dafs auch diese manchmal bei 100°, wenn auch schwieriger, zers. werden und Chlor liefern können. Aus den so gewonnenen Resultaten läfst sich nun eine glatte Ausführung des Verf. ableiten. Löst man nicht mehr als 0,250 g Salz oder wenigstens ein nicht mehr Cl, als 0,25 g NaCl entspricht, enthaltendes Gemenge in 100 ccm einer Lsg., welche 15—16% $CuSO_4 + 5H_2O$ und 7—8‰ $KMnO_4$ enthält, auf, so gelingt die glatte Trennung von Cl und Br, indem nur das letztere in Freiheit gesetzt wird. Es ergiebt sich das aus folgenden Versuchsreihen:

	Gehalt, ausgedrückt in Silbersalz an: NaCl	KBr	Angewandt: $CuSO_4 + 5H_2O$	$KMnO_4$ angewandt:
1.	0,2865 g	0,204 g	8 g	0,4 g
2.	0,2865 g	0,204 g	8 g	0,4 g
3.	0,0382 g	0,408 g	10 g	0,8 g
4.	0,5842 g	0,2081 g	16 g	0,7 g
5.	0,5872 g*)	0,0208 g	16 g	0,7 g

*) Dieses Gewicht entspricht 0,240 g NaCl.

	Volum der Fll.	Dauer der Operation	AgCl gefunden:	AgBr gefunden:
1.	45— 50 ccm	1 Stde. 20 Min.	—	0,2036 g
2.	45— 55 „	1 „ 15 „	0,2867 g	0,2043 g
3.	65— 70 „	1 „ 20 „	0,0386 g	0,4084 g
4.	100—110 „	1 „ 30 „	0,5839 g	0,2079 g
5.	95—110 „	1 „ 25 „	0,5877 g	0,0205 g

Für die meisten Fälle genügen vorstehende Angaben. Wenn aber das Bromid nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, mufs die Arbeitsweise modifiziert werden,

wie später beschrieben werden soll. Die Dauer der Operation ist konstant, wie auch der Gehalt an Bromid ist. Die zur Zers. dieses Salzes notwendige Zeit hängt nicht genau von der vorhandenen Menge desselben ab, da zur Entfernung der letzten Spuren eine relativ lange Zeit notwendig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 607 bis 610. [26/10.*].) Hesse.

H. Baubigny, *Anwendung des Fluoresceïns zum Nachweis von Spuren Brom in einem Salzgemisch.* Vf. empfiehlt Fluoresceïnpapier zum Nachweis geringer Mengen Brom. Der Übergang der gelben Farbe des Papieres in Eosinrot ist so empfindlich, daſs man 0,001 g Alkalibromid in 5—10 g Salz nachweisen kann. Zur Darst. des Papieres wird gereinigtes Fluoresceïn mit 40—50%ig. Essigs. behandelt und in die filtrierte Lsg. das Papier eingetaucht und getrocknet. Zur Anwendung wird das Papier etwas angefeuchtet, durch die geringsten Spuren Br wird es dann rosig gefärbt. Um bei dem vom Vf. angegebenen Verf. zur Trennung von Cl und Br nachzuweisen, ob noch Br übergeht, schiebt man in die Entwickelungsröhre ein cigarettenförmig gefaltetes, feuchtes Fluoresceïnpapier. Die Schnelligkeit des Farbenumschlages wechselt mit dem Bromgehalt des Luftstromes. Bei Ggw. gröſserer Mengen tritt sofortige Färbung ein, bei Ggw. von Spuren entstehen rosenrote Streifen auf dem Papier. — Das Verf. ist bei einem Gemenge von viel Cl mit wenig Br nicht anwendbar. Man kann dann aber das Gasgemenge erst in ein Gemenge von Chlorid und Bromid umwandeln und dann das Verf. auf dieses Salzgemenge anwenden. — Ggw. von Jodiden ändert das Resultat nicht, wenn man mittels $KMnO_4$ erst das Jodid in Jodat überführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 654—57. [2/11.*].) Hesse.

R. W. Mahon, *Bestimmung von Phosphor in Stahl.* Zur schnellen Bestimmung von P in Stahl bedient man sich jetzt häufig der Titration des Mo-Nd. mit N.-Alkali und Phenolphtaleïn als Indikator. Dieses Verf. hat Vf. derart vereinfacht, daſs man eine Analyse in 8 Min. ausführen kann. Über den Verlauf des Prozesses bei Ggw. von As, sowie von gröſseren Gehalten an Si u. C macht Vf. keine näheren Angaben. Ausführung: In einen Erlenmeyerkolben giebt man 70 ccm W. und 30 ccm HNO_3 (D. 1,4), trägt 4 g Stahlspäne ein und erhitzt sofort. Sobald alles gel. ist, fügt man 3 ccm N.-$KMnO_4$-Lsg. hinzu und sd. bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Darauf giebt man 10 ccm HCl (D. 1,20) hinzu, sd., bis die Lsg. klar ist, entfernt den Brenner und giebt 50 ccm Mo-Lsg. und 10—15 ccm NH_3 (D. 0,90) hinzu, welches Gemisch unmittelbar vor dem Gebrauche zu bereiten ist. Man gieſst dasselbe mitten in die Fl., ohne die Wände zu berühren, u. schüttelt die Lsg. ohne Unterbrechung $^1/_4$ Min. lang um. Nun filtriert man den Nd., wäscht ihn mit k. W. aus, giebt Nd. samt Filter in ein Becherglas mit gemessener, überschüssiger N.-KOH-Lsg., giebt Phenolphtaleïn zu und titriert den Überschuſs mit N.-S. zurück. — Zur Darst. der Mo-Lsg. löst man 100 g MoO_3 in einer Mischung von 200 ccm NH_3 (D. 0,90) u. 200 ccm W. u. filtriert die Lsg. in 1250 ccm HNO_3 (D. 1,20) unter Durchblasen von Luft. 15 ccm NH_3 (D. 0,90) neutralisieren 50 ccm dieser Lsg. — Beleganalysen sehr zufriedenstellend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 792—95. Okt. [12/8.].) Hefelmann.

Léon Ronnet, *Bestimmung des Kalis in Kalidünger.* Das Schloesing'sche Perchloratverf. wird empfohlen in einer Modifikation, bei welcher der Barytüberschuſs durch Einleiten von CO_2 entfernt wird. — 1. Chlorkalium. 50 g werden in W. gel., die Lsg. auf 1 l aufgefüllt und filtriert. 20 ccm Filtrat werden mit 10 ccm gesättigtem Barytw. versetzt und CO_2 eingeleitet. Nach wenigen Minuten ist der Ba-Überschuſs eliminiert, man erhitzt dann einige Minuten lang auf dem Sandbad zum Sd., um CO_2 zu verjagen u. die Dicarbonate zu zers., u. filtriert. Zum Filtrat fügt man $HClO_4$ u. verfährt weiter, wie üblich. — 2. Kalisulfat u. Kainit. Hier fällt man mit 40 ccm konz. Barytwasser und verfährt im übrigen nach 1. — 3. Misch-

dünger. Man löst 25 g in W., verd. auf 500 ccm und filtriert. 100 oder 200 ccm Filtrat werden in einer Porzellanschale mit 1—2 g $Ca(OH)_2$ eingetrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur verascht. Man nimmt die Asche mit wenig sd. W. auf, filtriert, fällt das Filtrat mit Barytw., solange noch ein Nd. entsteht, leitet CO_2 ein und bestimmt im Fitrat K_2O wie oben. Vor dem CO_2-Einleiten ist in allen Fällen die Fl. anhaltend zu sieden. (Rev. Chim. anal. appl. 5. 421—22. 4/11. Lab. d. Marne-Departem.) HEFELMANN.

G. v. Knorre, *Über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden.* Das bei Ggw. von Thor, Lanthan u. Didym anwendbare Verf., das eine Bestimmung von CeO_2 neben Ce_2O_3 erlaubt, beruht darauf, dafs die gelb bis orange gefärbten Ceriverbb. bei Ggw. freier S. durch H_2O_2 glatt zu farblosen Ceroverbb. reduziert werden, gemäfs den Gleichungen:

$$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2; \quad \text{oder:}$$
$$2Ce(NO_3)_4 + H_2O_2 = Ce_2(NO_3)_6 + 2HNO_3 + O_2.$$

Die Endrk. läfst sich leicht durch Eintritt völliger Entfärbung erkennen. Zur Ausführung versetzt man die angesäuerte Ceridioxydsalzlsg. k. mit einer gemessenen überschüssigen Menge von H_2O_2-Lsg. von bekanntem Gehalt u. titriert nach völliger Entfärbung den H_2O_2-Überschufs mit $KMnO_4$-Lsg. zurück. — Da 2 Mol. $KMnO_4$ 10 At. Fe oxydieren und 5 Mol. H_2O_2 zers., ferner 1 Mol. H_2O_2 2 Mol. CeO_2 reduziert, so ergiebt sich, dafs 1 At. Fe genau 1 At. Ce, bezw. 1 Mol. CeO_2 entspricht. 56 Tle. Fe sind demnach 140 Tln. Ce oder 172 Tln. CeO_2 äquivalent. Wenn *a* bedeutet die Kubikzentimeter H_2O_2-Lsg., *b* die Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lsg., die dem Überschufs der H_2O_2-Lsg. entsprechen, und endlich 1 ccm $KMnO_4$-Lsg. *c* mg Fe entspricht, so ergiebt sich die Menge des in der titrierten Lsg. vorhandenen CeO_2 (in Milligrammen) aus dem Prod.:

$$(a-b)\cdot c\cdot {}^{172}/_{56}.$$

Da 1 mg Fe genau 3,07143 mg CeO_2 entspricht, so empfiehlt sich, eine nicht zu konz. $KMnO_4$-Lsg. zu verwenden, von nicht mehr als 2 g in 1 l. — Die von H. ROSE angegebene Rk., nach der $KMnO_4$-Lsg. in saurer Lsg. durch Ceroverbb. entfärbt wird, stört nicht, da die Rosafärbung ca. $^1/_2$ Minute deutlich sichtbar bleibt. — Frisch bereitete angesäuerte Ceriammoniumnitratlsg. wird durch H_2O_2-Lsg. fast momentan entfärbt, hat die Lsg. dagegen längere Zeit gestanden, so erfordert die Reduktion einige Minuten bis zu $^1/_4$ Stde., ergiebt übrigens auch dann richtige Werte. Die sofortige Reduzierbarkeit älterer Cerilsgg. wird durch Erhitzen der mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Lsg. zum Sd. wieder hergestellt. — Anstatt verd. H_2SO_4 kann man auch verd. HNO_3 zum Ansäuern der Cerilsg. vor dem H_2O_2-Zusatz verwenden. Zur Reduktion ist an Stelle des H_2O_2 auch Ferrosalz mit gleich gutem Erfolg verwendbar. Bei allen Reduktionen ist das Ansäuern vor dem Zustatz des Reduktionsmittels vorzunehmen. — Beleganalysen weisen genaue Resultate auf. (Forts. folgt.) (Z. angew. Ch. **1897**. 685—88. 1/11. Charlottenburg. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkaliacetaten. V. Aluminium und Kupfer von Eisen.* (Forts. von S. 983.) Fällt man eine Lsg., die Aluminium und Eisen enthält, mit der geringsten Menge Essigs. u. Natriumacetat, die für die Fällung des Eisens allein ausreichen würde, so entsteht kein Nd. Bei Vermehrung des Acetats scheint zuerst die Thonerde zu fallen. Doch ist eine Trennung von Eisenoxyd und Thonerde auf diesem Wege unmöglich. Jedenfalls mufs bei Ggw. von Aluminium die Menge des Acetats sehr wesentlich vermehrt werden. Ist Nickel von Eisen zu trennen, so kann bei Ggw. von Thonerde mehr Acetat angewandt werden, als bei Abwesenheit von Thonerde, ohne dafs viel Nickel in den Nd. übergeht; auf die

Trennung des Eisens vom Kupfer wirkt aber ein größerer Überschuß von Acetat sehr schädlich. Am besten ist es, nach SCHWARZENBERG oder HERSCHELL die Fällung des Eisens unter Ausschluß von Acetat dadurch zu bewirken, daß man die Lsg. kocht, wenn sie so weit neutralisiert ist, daß sie das Maximum an Ferrihydrat gel. enthält. Ein großer Überschuß von Chlornatrium ist für diese Trennung vorteilhaft. Bei Ggw. von Ammoniumsalzen gelingt die Trennung noch besser; doch sind Natriumsalze wegen der Titration des Kupfers mit Cyankalium vorzuziehen. — Für die Bestimmung des Kupfers im Stahl fällt man das Metall durch Schwefelwasserstoff, löst in Königswasser, neutralisiert und titriert mit Cyanidlsg. (Chem. News **76**. 210—11. 29/10.) BODLÄNDER.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkaliacetaten. VI. Zink von Eisen. Allgemeine Betrachtungen.* (Schluß v. vorst. Ref.) Zink wird bei Anwendung von 20 ccm Acetatlsg. vollständig vom Eisen getrennt, während bei Anwendung von 50 ccm nur 97,6% des Zinks in das Filtrat übergehen. Eine Trennung der Phosphorsäure vom Eisen durch die Acetatmethode ist nicht möglich. Die Trennung des Mangans vom Eisen ist unter allen Bedingungen vollständig. Aus der folgenden Tabelle ist der Einfluß eines Überschusses von Acetat bei der Trennung zu erkennen. In allen Fällen waren 1 g Eisen und 0,1 g des fremden Metalles in der Lsg. enthalten:

	Wiedergefundene Prozente des fremden Metalles:					
	Mn	Zn	Co	Ni	Cu	Cr als CrO_3
10 ccm Acetatlsg.	100	—	100,0	100,0	98,0	26,8
20 „ „	100	100,8	99,0	99,0	92,9	30,8
50 „ „	100	97,6	97,5	95,2	69,6	38,8
100 „ „	100	—	93,8	90,0	53,1	47,5

Von Wichtigkeit ist die Feststellung der Temperatur, bei welcher die Trübung der Lsg. durch Ausscheidung des Acetats beginnt. Wenn bei 90° noch keine Trübung eintritt, muß noch etwas Acetat zugesetzt werden. Die Acetate der zweiwertigen Metalle werden erst weit über 100° in wss. Lsg. zers. Wenn aber Ferriacetat zugegen ist, erfolgt die Zers. schon früher. (Chem. News **76**. 222—24. 5/11. Sheffield.) BODLÄNDER.

M. Hauffe, *Maßanalytische Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung durch Chamäleon.* Die zu untersuchende Substanz wird in HCl gel. und die organische Substanz durch Kochen mit konz. Kaliumpermanganatlsg. zerstört. Die Lsg. wird auf ein bestimmtes Volum gebracht und ein aliquoter Teil davon mit einer verdünnten Zinnchlorürlsg. in der Hitze reduziert; der Überschuß des Reduktionsmittels, welcher nicht zu groß sein soll, wird durch Zusatz von Quecksilberchloridlsg. zu $SnCl_4$ oxydiert. Das ausgeschiedene HgCl hindert, sofern nicht ein zu großer Überschuß an $SnCl_2$ angewendet wurde, die Erkennung des Farbenumschlages bei dem dann folgenden Titrieren nicht. Man setzt 60—100 ccm einer Mangansulfatlsg. zu, welche 100 g kryst. $MnSO_4$ in 1300 ccm W. u. 200 ccm konz. Schwefels. enthält, kühlt rasch ab und titriert mit Permanganat. Zur Titerstellung desselben verfährt man, von abgewogenem Eisendrahte ausgehend, analog. Vf. macht außerdem Angaben über die Aufschließung von Magneteisenerzen behufs obiger Bestimmung. Die Methode ergiebt sehr genaue Resultate. (Chem.-Ztg. **21**. 894—95. 27/10.) MEYER.

L. L. de Koninck und **Eug. Prost**, *Über die titrimetrische Bestimmung des Zinks in seinen Erzen.* PELLET hatte kürzlich behauptet, daß das Na_2S-Verf. dem

Ferrocyanürverf. vorzuziehen sei, weil es sich bei allen Erzen anwenden lasse, gleichgültig, ob störende Mengen Pb zugegen seien oder nicht. Vff. erwidern, dafs Pb bei beiden Verff. unbedingt entfernt werden müsse, und dafs in dieser Beziehung kein Vorteil des Na_2S-Verfs. gegenüber der von ihnen verbesserten GALETTI'schen Methode bestehe. (Bull. de l'Assoc. belge des chimistes **1897**. Aug.-Sept.; Rev. Chim. anal. appl. **5**. 423. 4/11.) HEFELMANN.

H. Pellet, *Über die titrimetrische Bestimmung des Zinks in seinen Erzen.* Vf. entgegnet L. L. DE KONINCK und PROST (vgl. voriges Ref.), dafs er den Hauptwert auf die glatte Abscheidung des Pb lege, da nach Entfernung des letzteren sowohl die Na_2S-, wie die Ferrocyanürmethode gute Resultate liefern. Im übrigen glaubt er, dafs man in der Technik das Na_2S-Verf., das sich überall eingebürgert habe, nicht aufgeben werde. (Rev. Chim. anal. appl. **5**. 424—25. 4/11.) HEFELMANN.

A. Kollrepp, *Über Bleispuren in Rohzuckern und Füllmassen und deren quantitative Bestimmung.* Bei Ggw. von sehr geringen Mengen von Pb in Zuckerlsgg. ist es sehr schwer, das durch Fällung mit H_2S entstandene Schwefelblei zu bestimmen, weil dasselbe infolge seiner kolloidalen Verteilung nicht abfiltriert werden kann. Schüttelt man dagegen derartige mit H_2S behandelte Zuckerlsgg. mit einem Gemisch von zerfasertem Papier und suspendiertem Thonerdehydratbrei, so läfst sich das Schwefelblei abfiltrieren, ja sogar absaugen. An Stelle dieses Klärmittels kann man auch Eiweifs vorteilhaft verwenden. Vf. wandte bei seinen diesbezüglichen Unterss. 500—1000 g Zucker an, welche mit W. auf 30—40° BRIX gel. werden. Nach $^1/_2$-stündigem Einleiten von H_2S und dreistündigem Stehen wird Eiweifslsg. zugesetzt und aufgekocht. Alkal. Zuckerlsgg. sind vorher mit Essigs. zu neutralisieren. Der erhaltene Nd. wird abgesaugt, mit H_2S-haltigem W. gewaschen, getrocknet und verascht. Die hauptsächlich aus Fe_2O_3, SiO_2, Thonerde und Kalk bestehende Asche wird zur Entfernung der H_2SO_4 mit etwas W. befeuchtet, mit etwas Soda schwach geglüht u. bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Rk. ausgewaschen. Der Rückstand wird mit dem Filter wieder verascht, dann $^1/_2$ Stunde lang mit sd. konz. HNO_3 behandelt und filtriert. Das Filtrat wird fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit W. gel., filtriert u. durch Einleiten von H_2S etc. im Filtrat etwa vorhandenes Pb nachgewiesen. — Die Unters. einer grofsen Anzahl von Zuckermustern ergab, dafs Bleispuren sich als regelmäfsiger Bestandteil aller Rohzucker und Raffineriefüllmassen vorfinden (0,45—3,7 mg auf 1 kg Zucker). Diese Mengen von Pb sind natürlich wegen ihrer Geringfügigkeit hygienisch ohne Bedenken. Es zeigte sich ferner, dafs Dünnsäfte, welche nach dem WOHL'schen Melasseentzuckerungsverf. mittels PbO gewonnen worden waren, durch einmalige Behandlung mit Kalk und CO_2 einen in Bezug auf Bleigehalt vollkommen normalen filtrierten Saft lieferten. Dicksäfte, zweimal mit Kalk u. CO_2 behandelt, enthielten nur noch ganz minimale Spuren Pb (0,25—0,4 mg auf 1 kg Zucker). (N. Z. Rüb.-Zuck.-Ind. **38**. 126—28. 17/3.) v. SODEN.

G. Kassner, *Zur Erkennung und Bestimmung von Bleispuren in Rübenzucker.* Im Anschlufs an eine Arbeit von KOLLREPP (siehe vorstehendes Referat) und bezugnehmend auf Untersuchung von ALTSCHUL (Pharm.-Centr.-H. **36**. Nr. 50; C. **96**. I. 179. 525) und vom Verfasser selbst (Pharm.-Centr.-H. **37**. Nr. 1; C. **96**. I. 338) betont letzterer, dafs Spuren von Blei in Rübenzucker mit den gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar seien, entgegen den von ALTSCHUL geäufserten Bedenken, wenn man nach KOLLREPP der Zuckerlsg. Eiweifslsg. als Klärmittel zusetzt. Es ist hierbei gleich, ob der nach dem Bleiverfahren aus der Melasse abgeschiedene Zucker nach der Modifikation WOHL oder nach KASSNER. (DINGL. Pol. J. **298**. u. **303**; C. **95**. II. 1021) gewonnen ist. (Pharm. Centr.-H. **38**. 731—33. 4/11.) POSNER.

Augustus E. Knorr, *Modifiziertes Verfahren zur Feinsilberprobe.* An Stelle des GAY-LUSSAC'schen Schüttelverf. bedient sich Vf. VOLHARD's titrimetrischer Ag-Bestimmung mittels $^1/_{10}$N.-KCNS-Lsg. Man l. 1 g der Probe in einem Kolben mit gut eingeschliffenem Stopfen auf in einem Cl-freien Gemisch von 1 Vol. HNO_3 und 2 Vol. W., setzt den Kolben auf eine h. Eisenplatte, erhitzt bis zur Vertreibung der letzten Spuren von nitrosen Dämpfen; dann fügt man so viel W. hinzu, daſs kein $AgNO_3$ auskrystallisiert, und läſst dann aus geaichter automatischer Pipette 100 ccm N.-NaCl zu, setzt den Stopfen auf u. schüttelt um, bis sich der Ag-Nd. zusammengeballt hat. Nun filtriert man, fügt zum Filtrat 5 ccm Eisenammoniumalaunlsg. zu und titriert k. mit $^1/_{10}$N.-KCN-Lsg. bis zur bleibenden Rötung. — Vom AgCl-Nd. ist abzufiltrieren, da AgCl langsam zers. auf AgCNS einwirkt; das Filtrat muſs Cl-frei sein. — Maximaldifferenz 0,2 mg pro 1 g Feinsilber. Cu und andere Verunreinigungen des Feinsilbers stören die Rk. nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 814—16. Oktober. [23/8.].) HEFELMANN.

Georges Halphen, *Charakteristische Reaktion des Baumwollensamenöles.* Vf. hat früher gefunden (J. Pharm. Chim. [5] **30**. 241; C. **94**. II. 716), daſs die Zinksalze der flüssigen Fettss. des Baumwollensamenöles mit CS_2 behandelt nach Verdunstung des CS_2 einen roten Rückstand von Zinksalzen hinterlassen. Diese rote Färbung, welche sich zum Nachweis von Baumwollensamenöl in Gemischen eignet, rührt nur von der Einw. des CS_2 auf das Öl her; die B. der Zinksalze ist dabei belanglos. Ein Gehalt von S im CS_2 wirkt verstärkend auf die Intensität der Rk. ein, auch empfiehlt es sich, CS_2 und Öl in einem indifferenten Medium (Amylalkohol) zu lösen. — Bestimmung: Gleiche Volumen des zu unters. Öles, Amylalkohol und CS_2, welcher 1 % S enthält, werden in sd. NaCl-Lsg. 10—15 Minuten erhitzt. Bei Ggw. von Baumwollensamenöl entsteht je nach der Menge eine orangerote bis rote Färbung. Tritt nicht gleich eine Färbung ein, so wiederholt man das Erhitzen einige Male unter weiterem Zusatz von etwas CS_2. (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 390 bis 392. 1/11. Labor. v. RICHE.) V. SODEN.

A. Florence, *Neues Verfahren zum Nachweis von Samenflecken.* Zur Erkennung von Sperma auf Geweben legt man einen Faden von der verdächtigen Stelle auf den Objektträger und giebt erst einen Tropfen W., dann einen Tropfen höchst konz. Jod-Jodkaliumlsg. hinzu. Bei Anwesenheit von Sperma erblickt man unter dem Mikroskop zahlreiche, mehr oder weniger braun gefärbt Krystalle, die Ähnlichkeit mit Häminkrystallen besitzen und vom Vf. als Virisperminverb., d. h. nur aus menschlichem Samen entstehend bezeichnet werden. Vf. hält dies jedoch nur für eine Vorprobe. Für den scharfen Beweis ist es notwendig, die Anwesenheit von Spermatozoiden zu konstatieren. Die Schriftleitung der Pharm. Centr.-H. fügt die Bemerkung hinzu, daſs POSNER im Gegensatz hierzu gefunden habe, daſs auch Spermin, welches nicht vom Menschen stammt, die Rk. sofort und wunderschön giebt. Der Nachweis der FLORENCE'schen Krystalle wäre hiernach zwar als Unterstützungsmittel anderer Befunde berechtigt, dürfe aber nicht als ausschlaggebend angesehen werden. (Répert. de Pharm. **1897**. 388; Pharm. Centr.-H. **38**. 740. 4/11. Ref. Bn.) POSNER.

C. B. Cochran, *Nachweis von fremden Fetten in Schmalz und Butter.* Man giebt in einen graduierten 25 ccm-Stöpselcylinder 2 ccm des geschm. Fettes u. fügt 22 ccm Fuselöl hinzu. Darauf erwärmt man zur Lsg. des Fettes auf Blutwärme u. läſst die Lsg. langsam auf 16—17° abkühlen. Diese Endtemperatur hält man 2 bis 3 Stdn. inne, während welcher Zeit sich ein kryst. Nd. bildet, dessen Menge und Aussehen je nach dem Untersuchungsobjekt wechselt. Der Nd. wird auf ein Filter gegeben, das Fuselöl möglichst ablaufen gelassen und ein Teil des Nd. in Ä. gel.,

das Probierrohr mit Wattepfropf verschlossen und hingestellt. Der entstehende Nd. wird in Baumwollsamenöl eingebettet u. Mk. geprüft. Hiernach liegt eine Modifikation der sogen. Rindsstearin-Ätherkrystallisationsprobe vor. Der erste Nd. in der Fuselöllsg. wird nach Kubikzentimetern gemessen, mikr. und auf F. geprüft. Krystalle aus reinem Schweinefett schm. von 34—45°. — **Für Butter und Margarine** wird das Verf. wie folgt abgeändert: 2 ccm filtriertes Fett werden in 8 ccm Fuselöl unter gelindem Erwärmen gel. und die Lsg. auf 16 oder 17° abgekühlt. Margarine liefert einen stärkeren Nd., als Butter. Aus Ä. umkrystallisiert, sind die Krystalle grofs; bei Margarine ähneln dieselben denen aus Schmalz und aus Rindsfett, bei Butter bilden sie häufig Rosetten und sind etwas kürzer, als die Krystalle des Schweinestearins. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 796—99. Okt. [12/8.].) HEFELM.

J. Oldham Braithwaite, *Bemerkung über die Analyse des Cassiaöles.* Veranlafst durch die Thatsache, dafs verschiedene Flaschen derselben Sendung von Cassiaöl einen verschiedenen Aldehydgehalt zeigten, empfiehlt Vf., die Analyse mit einer Durchschnittsprobe vorzunehmen. Da die Cassiaölflaschen annähernd den gleichen Inhalt haben, so genügt es, aus jeder Flasche ein bestimmtes Vol. herauszunehmen u. die verschiedenen Proben zu mischen. An dem Kölbchen, welches zur Bestimmung des Zimmtaldehydgehaltes des Cassiaöles dient, hat Vf. eine kleine Änderung vorgenommen, indem er den Hals verlängern liefs, so dafs 10 ccm geteilt in $^1/_{10}$ abgelesen werden können. Die gewöhnlichen Kölbchen haben nur eine Teilung bis 6 ccm. Die längere Skala gestattet, dafs die Kölbchen auch zu anderen Bestimmungen, z. B. von Phenolen in äther. Ölen, verwandt werden können, und dafs man die Pipette in den Hals des Kolbens einhängen kann, so dafs dieselbe als ein loser Stopfen bei der ersten heftigen Einw. der Natriumdisulfitlsg. auf das Cassiaöl wirkt u. Verluste hierbei vermieden werden. (Pharm. J. Transact. **59**. 397. 6/11.) HESSE.

E. Lépinois, *Nachweis von Urobilin und Gallenfarbstoffen.* Zu 20 ccm Urin werden 5 ccm Chlorzinklsg. (10%ig; dieselbe enthält gerade so viel HCl, als zur Erzielung einer klaren Lsg. genügt) gegeben und dann so viel verd. Ammoniakfl. (1 Teil Salmiakgeist und 3 Teile W.), ca. 3—4 ccm, dafs der entstandene Nd. sich noch nicht auflöst. Dann wird filtriert. Bei Ggw. von Urobilin ist das helle alkal. Filtrat fluoreszierend und giebt ein Urobilinspektrum. Die Gallenfarbstoffe dagegen bleiben zusammen mit dem Zinkoxydnd. auf dem Filter zurück und können nach Auflösen des Nd. in verd. Essigs. durch die GMELIN'sche Rk. erkannt werden. Dieses rasch auszuführende Verf. giebt gute Resultate und ist dem von DENIGÈS J. Pharm. Chim. [6] **5**. 395; C. **97**. I. 1129) vorzuziehen. (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 389—90. 1/11.) v. SODEN.

S. W. Young und **R. E. Swain**, *Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe in organischen Verbindungen.* Hierzu ist das $SnCl_2$-Verfahren wohl geeignet. Man braucht 1. eine J-Lösung von bekanntem Titer und 2. eine $SnCl_2$-Lösung von $^1/_2$ Stärke der vorigen Lösung. — Ausführung: Gewogene Mengen von reinem $C_6H_4(NO_2)_2$ wurden in $^1/_2$ l-Erlenmeyerkolben gegeben, in je 10—15 ccm A. gel., der Luftraum der Kolben mit CO_2 gefüllt und darauf unter Lüften des Stopfens überschüssige $SnCl_2$-Lsg. aus der Bürette eingelassen. Darauf wurden die Kolben $1^1/_2$ bis 2 Stdn. auf dem Wasserbad im CO_2-Strom erwärmt und das überschüssige $SnCl_2$ mit J-Lsg. zurückgemessen. Zusatz von 20—25 ccm konz. HCl beschleunigt die Reduktion der NO_2-Gruppe. — Die Rk. folgt nach der Gleichung:

$$RNO_2 + 3SnCl_2 + 7HCl = RNH_2 \cdot HCl + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Beleganalysen ziemlich befriedigend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 812—14. Oktober. [20/7.] Stanford-Univ.) HEFELMANN.

Frédéric Landolph, *Die Methoden zur Bestimmung des diabetischen Zuckers.* Das Reduktionsvermögen des diabetischen Zuckers ist doppelt so grofs, als das des Traubenzuckers (vergl. S. 499). Man kann mittels des FEHLING'schen Verf. keine auch nur annähernd richtigen Zahlen erhalten. Dagegen kann man mittels dieses Verf. sehr genau die Reduktionskoeffizienten bestimmen (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1301; C. **97**. I. 312).. Bei der genauen Unters. von diabetischen Harnen im PFISTER-STREIT'schen Polaristrobometer und gleichzeitiger Bestimmung der Reduktionskoeffizienten und des Volums der bei der Gärung entstehenden CO_2 wurden die folgenden Resultate erhalten: 1. Das Polaristrobometer zeigt allein die wirkliche Menge des aktiven diabetischen Zuckers an. 2. Der Reduktionskoeffizient giebt eine doppelte und sogar dreifache Menge des durch das Polaristrobometer ermittelten Zuckers an. 3. Durch Gärung wird eine wechselnde Menge Zucker ermittelt, je nach der Zeit, welche zwischen dem Ende der Gärung u. dem Ablesen des Volums der erhaltenen Menge CO_2 verläuft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 612—13. [26/10.*].)
HESSE.

E. Barbet, *Die Bestimmung der Aldehyde mittelst verschiedener Phenole.* Vf. bringt folgende Methode in Vorschlag: In ein Reagensglas bringt man einige Centigramme eines Phenols oder phenolartigen Körpers u. fügt dazu 2 ccm des zu untersuchenden A. Nachdem das Phenol sich gel. hat, läfst man 1 ccm reine konz. Schwefels. an der Wandung des Glases entlang fliefsen, welche sich am Boden ansammelt. Enthält der A. Aldehyde, so tritt an der Trennungsfläche der Fll. eine Färbung auf. Darauf wird die Fl. durchgeschüttelt, um sie homogen zu machen. Je nach der Unreinheit des A., nach dem verwendeten Reagens u. der Art der vorherrschenden Aldehyde entstehen verschiedene Färbungen. Die Art der Farbe giebt Aufschlufs über die Art des Aldehyds, die Intensität derselben giebt einen Begriff von der Menge des Aldehyds im A. Carbols. liefert in Ggw. von Acroleïn eine sehr schöne Heliotropfärbung. Resorcin und Thymol erzeugen unter diesen Bedingungen einen blafsblauen Ring. Pyrogallol färbt violett-weinrot, Phloroglucin sehr intensiv hochrot etc. Formaldehyd wird durch Galluss. charakterisiert etc. Gewisse Phenole liefern nahezu ein und dieselben Färbungen mit den verschiedenen Aldehyden, z. B. das Naphtol, Hydrochinon und Phloroglucin; es können diese Reagenzien infolgedessen dazu dienen, die in einem A. enthaltenen Aldehyde in der Gesamtheit kolorimetrisch nachzuweisen. Es bedarf allerdings noch der Darst. absol. reiner Aldehyde; Vf. hat selbst nur Acetaldehyd und Acroleïn rein dargestellt. — Weiter will Vf. es durchsetzen, dafs man bei Verwendung einer genügenden Anzahl ein und derselben Phenoltypen die ursprüngliche Muttersubstanz eines gegebenen A. feststellen kann, vorausgesetzt, dafs die Reinheit desselben nicht derartig ist, dafs kein Phenol mehr damit reagiert. (Bulletin de l'association des chimistes de sucr. et distill. **14**. 943; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 935—39.)
HAEFCKE.

M. Z. Jovitschitsch, *Über die Fehling'sche Lösung.* Neutralisiert man FEHLING'sche Lsg. annähernd mit irgend einer S., auch mit Weins., und erwärmt, so scheidet sich, wohl infolge von der Zers. der Weins., Kupferoxydul ab. — Es dürfte doch einer gröfseren Anzahl von Chemikern, als Vf. annimmt, bekannt sein, dafs FEHLING'sche Lsg. sich auch in gut verschlossenen Gefäfsen allmählich zers., u. dafs man, um sich vor Irrtümern zu bewahren, nur solche Lösungen als Reagens anwenden darf, von denen man sich durch einen blinden Vers. überzeugt hat, dafs sie nicht schon für sich erhitzt Reduktion erleiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2431—32. 8/11. [19/10.].)
STELZNER.

A. H. Allen und **A. B. Searle**, *Neues Verfahren zur Bestimmung von eiweifsartigen und leimartigen Körpern.* Jüngst hatten S. RIDEAL und C. G. STEWART (Analyst **22**. 228; C. **97**. II. 917) ein Verf. zur Gelatinebestimmung angegeben, das

auf der Chlorierung der Lsg. und dem Trocknen und Wägen des entstandenen Nd. beruht. Vff. ersetzen Cl durch Br und bestimmen in dem Nd. N nach KJELDAHL-GUNNING. — Man löst 1 g der eiweifshaltigen Substanz im Erlenmeyerkolben zu 100 ccm mit W., macht mit HCl deutlich sauer, versetzt mit überschüssigem Br-W. und rührt die Fl. einige Zeit tüchtig um. Der zuerst flockige, gelbe Nd. wird immer zäher und setzt sich an die Glaswandungen an. Nach $^1/_2$ Stde. dekantiert man die Fl. durch ein SOXHLET'sches Filterrohr ab und wäscht den im Kolben verbleibenden Nd. mit k. W. aus. Sollte zuletzt ein trübes Filtrat entstehen, so fängt man dieses für sich auf, wäscht mit Na_2SO_4-Lsg. oder mit Br-Wasser aus, Filter samt Nd. werden nach dem Auswaschen in den Kolben zurückgegeben, 20 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt, der Kolben erwärmt und nach dem Aufhören des Schäumens 10 g K_2SO_4-Pulver hinzugefügt u. der Aufschlufs bis zur Farblosigkeit der Fl. wie üblich weiter geführt. Nach dem Abkühlen verd. man mit W., destilliert NH_3 mit überschüssiger NaOH-Lsg. über, titriert dasselbe mit N.-S. und multipliziert den gefundenen N für Eiweifsstoffe mit 6,33, für Leimkörper mit 5,5. — Die durch Br-W. erlangten Ndd. in den Lsgg. von Eiweifs- und Leimsubstanzen sind unl. in W. und in verd. HCl; andererseits werden die Extraktivstoffe von Fleisch nur in konz. Lsg. ausgefällt und die entstandenen Ndd. durch Verd., besonders bei Ggw. von wenig HCl wieder gel. Die Ndd. aus Eiweifs- und Leimlsgg. sind l. in verd. NaOH-Lsg. und werden durch nachheriges Ansäuern mit HCl nicht wieder vollständig ausgefällt. Läfst man die Bromierungsndd. längere Zeit mit Ätzalkali in Berührung und säuert dann an, so treten oft sehr erhebliche N-Verluste auf, die vermutlich durch die B. von NaOBr u. Einw. desselben auf die N-Körper unter N-Entbindung entstehen. — Beleganalysen sehr befriedigend.

Eingehender behandeln Vff. zum Schlufs die Analyse der Fleischextrakte. Kreatinin-, Asparagin- und Asparaginsäurelsgg. werden durch Br nicht gefällt, ebensowenig sonstige Fleischextraktivstoffe, wenigstens nicht in verd. Lsg. Bei der Analyse von Fleischextrakten wurden folgende N-Gehalte in den Br-Ndd. erhalten (die Bovrilpräparate wurden nicht filtriert, so dafs ein Teil des N auf die Fleischfaser zu zählen ist):

	N im Br-Nd. Prozente	N × 6,33 = Proteïde. Prozente
LIEBIG's Fleischextrakt	1,41	8,92
„Seasoned bovril"	1,94	12,28
„Bovril for invalids"	2,64	16,71

KÖNIG und BÖMER fanden 1,17% Proteïd-N im LIEBIG'schen Extrakt, entspr. 7,41% Gesamtproteïd (meist Albumose). Fällt man nach BÖMER die Extraktlsg. mit $ZnSO_4$-Lsg. und behandelt das Filtrat mit Br, so kann man voraussichtlich das bei Verdauungsverss. gebildete Pepton genau bestimmen. Im Fleischextrakt wurde nach diesem Verf. kein Br-Nd. erhalten, der bei Ggw. von HCl oder beim Verdünnen beständig gewesen wäre. Wie schon KÖNIG und BÖMER aus ihren Verss. folgerten, können daher nennenswerte Mengen Pepton im Fleischextrakt nicht zugegen sein. — Das Br-Verf. soll auch zur Eiweifsbestimmung im Harn etc. herangezogen werden. (Analyst **22**. 258—63. Oktober.) HEFELMANN.

C. Montemartini und **D. Trasciatti**, *Über die Bestimmung des Morphins im Opium.* Vff. geben zu bedenken, ob die Wertbestimmung des Opiums in den Pharmakopöen nicht aufser auf die Menge des Morphiums auch auf die Menge des Narkotins bezogen werden sollten. Bei einer vergleichenden Unters. der verschiedenen Methoden

zur Bestimmung des Morphins berücksichtigen Vff. hauptsächlich die gewichtsanalytischen Methoden und finden, dafs die meisten Autoren, welche solche Methoden vorgegeben haben, dieselben an zu wenigen und an zu gleichartigen Opiumproben geprüft haben. Vff. prüfen die verschiedenen gewichtsanalytischen Methoden an 9 sehr verschiedenen Opiumproben, und zwar werden die Methoden von FLÜCKIGER, die HELFENBERGER Methoden, die von LANGLOIS, von CANNAPIN und von EIJK, die von PERGER, von SQUIBB u. eine Methode der Vff. selbst (Chlornatriummethode), endlich die volumetrischen Methoden von GUICHARD und von LANGLOIS berücksichtigt. Bei der Chlornatriummethode ist das folgende Verf. einzuhalten. 10 g bei 100° getrockneten Opiumpulvers werden in einem Mörser mit 90—100 ccm einer 20%ig. NaCl-Lsg. eine Stunde lang verrieben und dann über ein kleines Filter filtriert. Der Filterrückstand wird auf dem Filter mit einem abgeplatteten Glasstäbchen ausgedrückt, abermals in den Mörser gebracht und dort mit 60 ccm der NaCl-Lsg. verrieben u. über dasselbe Filter filtriert u. diese Operation so oft wiederholt, bis das Filtrat farblos abläuft, oder bis einige Tropfen desselben die Rk. mit FRÖHDE'scher Lsg. nicht mehr geben. Die ganze NaCl-Lsg. wird nun bei gelinder Wärme unter häufigem Rühren eingedampft, so dafs ein feines Pulver entsteht. Letzteres wird getrocknet und mit ca. 300—350 ccm absolutem A. in kleinen Portionen erschöpft, bis eine neue Portion A. nicht mehr mit FRÖHDE'schem Reagens reagiert. Die alkohol. Lsg. wird in einem geräumigen Becherglase zur Trockne gebracht u. der Rückstand mit 15 ccm schwach. alkal. W. 24 Stunden bedeckt stehen gelassen. Nun wird der Nd. auf tariertem Filter gesammelt, bis zum farblosen Ablaufen mit morphiumhaltigem W. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Filter u. Nd. bringt man alsdann in einen Scheidetrichter, bedeckt sie mit Chlf. u. erneuert dieses so oft, bis einige Tropfen desselben nach dem Verdampfen, Aufnehmen des Rückstandes in HCl und Versetzen der Lsg. mit NaOH sich nicht mehr trüben. Nun trocknet man bei 100° u. wägt. Die Prüfung der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate ergiebt, dafs übereinstimmende und die besten Resultate sich mit den Methoden von PERGER, von SQUIBB und mit der Chlornatriummethode erhalten werden. Die volumetrischen Methoden sind ganz unzuverlässig. Die Chlornatriummethode beansprucht 4 Tage zu sauberer Ausführung, deswegen konnten die Pharmakopöen die Methode von SQUIBB vorziehen, und Vff. werden deswegen auch versuchen, ihre Methode so zu modifizieren, dafs sie in kürzerer Zeit ausgeführt werden kann. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 302—35. 31/10. Rom. Univ. Institut für pharmaz. Chem.) FROMM.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin, *Verf. zur Darst. eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* Besonderen technischen Wert unter den gemischten Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. besitzt diejenige Kombination, welche aus 1 Mol. Tetrazodianisol, 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. und 1 Mol. β-Naphtoldisulfos. R entsteht. Der so erhältliche Farbstoff erzeugt auf Baumwolle im Seifen- oder Salzbade prachtvoll grünstichige, blaue Nüancen. (Patentbl. **18**. 697. DRP. 94080. 3/9. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* Unter den gemischten Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. ist derjenige von besonderem technischen Wert, welcher aus 1 Mol. Tetrazoditolyl, 1 Mol.

der genannten S. und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfos. erhalten wird. Er färbt die ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade prachtvoll blau. (Patentbl. **18**. 698. DRP. 94081. 3/9. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* Von den gemischten Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. besitzt derjenige besonderen Wert, welcher aus 1 Mol. Tetrazoditolyl, 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. β-Naphtoldisulfos. R entsteht. Er färbt die ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder Salzbade prachtvoll blau. (Patentbl. **18**. 698. DRP. 94082. 3/9. 92.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Alfred Kirby Huntington**, London, *Verfahren zur Herstellung von Blausäure.* Man mischt Acetylen mit Stickoxyd u. läfst das Gemisch, am besten mit Hilfe des elektrischen Funkens, verpuffen. Dann bildet sich Blaus. nach der Gleichung $C_2H_2 + NO = CNH + CO + H$. Das Verf. gestattet gleichzeitig den Betrieb einer Gasmaschine. (Patentbl. **18**. 624. DRP. 93852. 1/2. 96.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol.* In eine zum Sd. erhitzte Lsg. von Isoeugenolnatrium in W., welche überschüssiges Natriumhydrat oder Erdalkalihydrat enthält, wird getöschtes Natriumsuperoxyd, also Natriumsuperoxydhydrat, in kleinen Portionen allmählich eingetragen u. das Sd. der Lsg. fortgesetzt, bis das Aufschäumen aufgehört hat. Das Natriumsuperoxyd kann teilweise oder ganz durch Wasserstoffsuperoxyd, Bariumsuperoxydhydrat, Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd ersetzt werden. Man kann auch direkt von dem Eugenol ausgehen, indem man dieses im Sinne des Patentes 57808 (vergleiche Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 94 in Isoeugenolalkalisalz überführt und eine Auflösung des rohen Salzes direkt mit Superoxyden in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. (Patentbl. **18**. 624. DRP. 93938. 25/2. 96.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann im Els., *Darstellung aromatischer Aldehyde durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen.* Die dem darzustellenden Aldehyd entsprechende Glyoxyls. wird mit einem primären aromatischen Amin (Anilin, p-Toluidin etc.) erhitzt, wobei sich unter Kohlensäurentw. das Anilid des Aldehyds bildet, welches sodann durch Erhitzen mit Salzs. oder Schwefels. verseift wird, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_5CO{\cdot}COOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5CH:NC_6H_5 + H_2O + CO_2,$$
$$C_6H_5CH:NC_6H_5 + H_2O + HCl = C_6H_5CHO + C_6H_5NH_2{\cdot}HCl.$$

Die Ausbeute an Aldehyd ist auf diese Weise eine bessere, als wenn man die Kohlensäureabspaltung aus der Glyoxylsäure, wie bekannt, nur durch Erhitzen bewerkstelligt:

$$C_6H_5CO{\cdot}COOH = C_6H_5CHO + CO_2.$$

(Patentbl. **18**. 643. DRP. 94018. 23/4. 96.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann im Els., *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dafs die Verbb., die man sich aus den Trinitrokohlenwasserstoffen des Hauptpatents, bes. den Trinitrophenoläthern des Patents 62362 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 654 und C. **92**. II. 688) durch Ersatz einer Nitrogruppe durch die Aldehydgruppe entstanden denken kann, gleichfalls einen intensiven Moschusgeruch besitzen. Das Verf. zur Herstellung dieser neuen Moschuskörper besteht darin, dafs man an Stelle der nach den genannten Patenten anzuwendenden Kohlenwasserstoffe, bezw. Phenoläther die aus ihnen durch Einführung einer Aldehydgruppe sich ableitenden Aldehyde, speziell Methylbutylbenzaldehyd, Dimethylbutylbenzaldehyd u. Methylmethoxylbutylbenzaldehyd, zu den entsprechenden Nitroaldehyden nitriert.

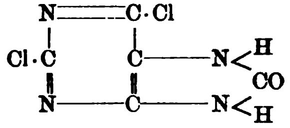
Der Dinitrodimethylbutylbenzaldehyd, $C_6\begin{cases}(CH_3)_2\\ C_4H_9\\ (NO_2)_2\\ COH\end{cases}$, bildet weiſse, bei 112—113° schm., lanzettförmige Blätter, die in A., Ä. und sonstigen organ. Lösungsmitteln ll. sind. (Patentbl. **18.** 643. DRP. 94019. 1/7. 96.; VIII. Zus.-Pat. zu 47599 vom 3. Juli 1888; vgl. VII. Zus.-Pat. 90291 u. C. **97.** I. 783.)

Kalle & Co., Biebrich am Rh., *Darstellung von m-Naphtylendiaminderivaten.* In dem Verf. des Hauptpatents lassen sich an Stelle der dort als Ausgangsmaterialien benutzten Naphtolsulfoss. auch solche Reaktionsgemische direkt verwenden, welche bei der Darst. dieser Naphtolsulfosäuren erhalten werden, beispielsweise die Kalischmelzen der entsprechenden Naphtalintrisulfoss. Es läſst sich auf diese Weise mit Vorteil die Darst. der Naphtolsulfoss. und deren Überführung in die entsprechenden Naphtylendiaminderivate zu einer Operation vereinigen. (Patentbl. **18.** 696. DRP. 94075. 16/6. 95.; III. Zus.-Pat. zu 89061 vom 4/12. 94.; vgl. II. Zus.-Pat. 90906 u. C. **97.** I. 1109.)

C. F. Böhringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Dichloroxypurin.* Die bisherigen Verss., der Harns. mit Chlorphosphor Sauerstoff zu entziehen, um so zu methylfreien Purinen zu gelangen, waren erfolglos (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17.** 329). Dies gelingt nach vorliegender Erfindung, wenn man auf die trockenen harnsauren Salze Phosphoroxychlorid einwirken läſst. Man gelangt so zu einem Dichloroxypurin gemäſs der Gleichung:

$$3C_5H_4N_4O_3 + 2POCl_3 = 3C_5H_2N_4OCl_2 + 2H_3PO_4.$$

Das Dichloroxypurin ist eine zweibasische S., welche Carbonate beim Kochen zersetzt. Von der Harns. unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Beständigkeit gegen Oxydationsmittel (z. B. starke Salpeters.). Aus A., in dem es schwer l. ist, krystallisiert es in sehr kleinen Nadeln, die sich über 300° zersetzen. Da es sich durch Methylierung in das bereits von E. Fischer dargestellte Dichloroxydimethylpurin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17.** 1787) verwandeln läſst, so kommt ihm folgende Konstitution zu:



(Patentbl. **18.** 643. DRP. 94076. 15/11. 96.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Tetranitrodiphenylsulfid.* Man läſst Chlordinitrobenzol (1 : 2, 4) u. ein Thiosulfat (z. B. Natriumthiosulfat in Ggw. eines Lösungsmittels in der Siedehitze auf einander einwirken:

$$2C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2Na_2S_2O_3 = 2NaCl + Na_2S_4O_6 + [C_6H_3(NO_2)_2]_2S.$$

Das nach diesem Verf. entstehende Prod. zeigt die für die Verb. der Formel:

$$\begin{matrix}(4)NO_2\\(2)NO_2\end{matrix}{>}C_6H_3(1)-S-(1)C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2(4)\\NO_2(2)\end{matrix}$$

von Beilstein und Kurbatow angegebenen Eigenschaften. (Patentbl. **18.** 643. DRP. 94077 24/11. 96.)

Georg Petschow, Danzig, *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden.* Man schmilzt ein Alkali u. bläst gasförmigen Stickstoff und fein zerteilte Kohle hindurch. Mit gleichem Erfolg lassen sich auch Ammoniak, bezw. Kohlenwasserstoffe verwenden. (Patentbl. **18.** 717. DRP. 94114. 8/12. 96.)

Nahrungsmittel. **Georg v. Stieglitz**, Leipzig, *Behälter für lebende Wassertiere mit Vorrichtung zum Bewegen und Lüften des in diesem Behälter befindlichen Wassers.* In dem Fischbehälter ist ein zugleich die Zufuhr von Luft beförderndes Wasserrührwerk und ein Gitter oder dergl. angeordnet, welch letzteres die Tiere vor

der Berührung mit dem Rührwerk schützt u. der Wasserzirkulation kein erhebliches Hindernis bietet. (Patentbl. **18**. 705. DRP. 93545. 23/6. 96.)

Thaddeus Hyatt, London, *Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzmittels aus gerösteten Malzabfällen u. ungeröstetem Malz.* In Zuckerwasser geweichte Malzabfälle (Malzkeime u. Malzstaub) werden geröstet und mit ungeröstetem Malz) vermischt. Die Mischung wird hierauf gemahlen und mit W. behandelt, wodurch der Farbstoff von den getrockneten Malzabfällen auf das ungeröstete Malz übertragen wird, und das Prod. schliefslich noch getrocknet. (Patentbl. **18**. 728. DRP. 94086. 2/12. 96.)

Gärungsgewebe. **C. H. Jäger**, Leipzig, *Aus mehreren durch gelochte Scheidewände gebildeten Abteilungen bestehende Trommel für die pneumatische Mälzerei.* (Patentbl. **18**. 641. DRP. 93348. 29/4. 95.)

Otto Henkell, Mainz, *Verfahren zur Abscheidung der Hefe aus in der Flasche vergorenem Schaumwein.* Man läfst die Hefe, wie üblich, in der Flasche sich absetzen und bringt dann durch Zentrifugierung der verschlossenen, mit dem Hals nach aufsen gerichteten Flasche den Nd. zur Auflagerung auf die innere Korkfläche, worauf der Nd. in bekannter Weise entfernt wird. Der Flasche wird während der Zentrifugierung zweckmäfsig noch eine Hin- und Herdrehung erteilt, wodurch das Ablagern der Hefe erleichtert wird. (Patentbl. **18**. 716. DRP. 93591. 18/10. 96.)

Zucker. **Alexander Malliokh**, Znin, u. **Karl Henke**, Inowrazlaw, *Verfahren zum Ausschliefsen der Nachproduktarbeit bei der Rohzuckerfabrikation.* Die Abläufe von der Füllmasse ersten Produkts, welche bisher auf Nachprodd. verkocht wurden, werden mit Kalk gekocht, worauf das dabei erhaltene Polycalciumsaccharat als Ersatzmittel für Kalk zur Scheidung der ersten Rohsäfte bei der ersten Saturation verwendet wird. Das Kochen mit Kalk und das Auswaschen des Saccharats geschieht in einem Mischapparate, welcher mit einem Filtertuch überspannt ist, welches durch rotierende Bürsten rein gehalten wird. (Patentbl. **18**. 730. DRP. 93749. 12/8. 96.)

Photographie. **John Joly**, Dublin, *Verfahren zur Herstellung farbig erscheinender Photographien mit Hilfe von dreifarbigen Rastern.* Statt eines gemäfs dem DUCOS DU HAURON'schen Verf. aus roten, grünen und blauvioletten Flächenelementen zusammengesetzten Aufnahmerasters wird ein solcher aus den Farben orange, gelblichgrün und blau zusammengesetzter benutzt, weil diese Farben noch mehr Strahlen der gedachten Qualität durchlassen. Der Betrachtungsraster behält dagegen die alten Farben. (Patentbl. **18**. 728. DRP. 94051. 25/8. 94.)

Auguste Lumière und **Louis Lumière**, Lyon-Montplaisir, *Verfahren zur Herstellung von Pigmentbildern ohne Übertragung.* In die mit Farbstoffen versetzte Chromgelatine werden lichtempfindliche, in W. schwer lösl. Substanzen, wie Silberhaloide, gebracht, die sich bei der Belichtung anscheinend mit einer Chromgelatineschicht überziehen. Die Entw. erfolgt mit lauwarmem W. und mit unterschwefligsaurem Natron. Der Prozefs kann auf die DUCOS DU HAURON'sche Farbenphotographie angewandt werden, indem die drei einfarbigen Bilder auf derselben Platte durch wiederholtes Sensibilieren unter Zusatz der entsprechenden Farbstoffe u. darauf folgendes Belichten erzeugt werden. (Patentbl. **18**. 728. DRP. 94052. 14/4. 95.)

Sprengstoffe, Zünder. **Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft**, Wittenberg, *Verfahren zur Herstellung von Zündschnüren.* Um die Fortpflanzung der Zündung zu sichern, giebt man der Zündmasse der nach dem Hauptpatent hergestellten Zündschnüre einen durch den Gehalt an Diazoverbb. gekennzeichneten Zusatz. Besonders empfehlenswert haben sich folgende Mengenverhältnisse erwiesen: Diazobenzolsulfosaures Natron 75 Tle., Leinöl 23 Tle., salpetersaures Kali 2 Tle. oder diazobenzolsulfosaures Natron 75 Tle., Leinöl 22 Tle., übermangansaures Kali 3 Tle. (Patentbl. **18**. 640. DRP. 94054 9/11. 95. V. Zus.-Pat. zu 88117 vom 5/11. 95.; vgl. IV. Zus.-Pat. 91902. S. 536.)

Schlufs der Redaktion: den 6. Dez. 1897.

Chemisches Central-Blatt.

1897 Band II. Nr. 26. 29. Dezember.

Apparate.

Heinrich Göckel, *Ein allgemein verwendbarer Extraktionsapparat.* Unter Benutzung eines für die Extraktion von Fll. mit leichteren Lösungsmitteln bekannten Prinzips hat Vf. einen App. konstruiert (Fig. 101), der durch entsprechende Anordnung seiner Einzelteile sowohl die Extraktion von festen Körpern, wie von Fll. mit leichteren u. schwereren Lösungsmitteln gestattet. Die Extraktion erfolgt bei einer Temperatur, die wenige Grade unter dem Kp. des angewandten Lösungsmittels liegt. *A* ist ein unten verengtes Gefäfs mit seitlichem Rohr und wird durch Korke mit einem Kochkölbchen u. einem Kühler verbunden. *B* ist ein in *A* passendes Gefäfs, das mit drei Löchern und je drei Führungsknötchen oben und unten versehen ist; *C* ein Trichter mit verlängertem, unten schräg abgeschnittenem Rohr; *D* ein in Gefäfs *B* einzuschiebendes, unten offenes Gefäfs mit drei Führungsknötchen oben und unten. *E* zeigt eine Anordnung von *A*, *B* und *C*, wodurch Fll. mit spezifisch leichteren Fll. extrahiert werden können; *F* eine solche von *A*, *B* und *D*, welche Zusammenstellung die Extraktion mit schwereren Lösungsmitteln gestattet. Beide Anordnungen lassen die Extraktion zu. Ein Wattepfropf im verengten Teile von *A* kurz über der Mündung des seitlichen Rohres zwingt die Dämpfe, durch letzteres aufzusteigen. — Der App. wird vorläufig von C. GERHARDT in Bonn in einer Gröfse hergestellt, welche die Extraktion von 125 ccm Fl., bezw. 150 g fester Substanz zuläfst. Der App. ist geschützt (DRGM. Nr. 82864). (Z. angew. Ch. **1897**. 683. 1/11.)
HEFELMANN.

Ferd. Fischer, *Apparat zur Bestimmung des Brennwertes von Gasen.* Vf. hat den kürzlich von ihm beschriebenen App. (Z. angew. Ch. **1897**. 350; C. **97**. II. 216), bei dem die Druckregelung Vorsicht erforderte, abgeändert. Das Kalorimetergefäfs *A* ist umgekehrt worden und besitzt nunmehr die Gestalt, wie Fig. 102 in $^1/_7$ natürl. Gröfse zeigt. Der aus starkem Messingblech gefertigte äufsere Behälter *C* ist innen mit Asbestplatte bekleidet; dann ist das Wassergefäfs aus dünnerem Blech eingesetzt und unten durch Asbestringe festgelegt, oben am Rande und unten am Einsatze *v* aber verlötet, damit keine Feuchtigkeit eindringt. *A* ist bei *e* etwas aufgebogen, um zum Brenner *B* gleichmäfsig Luft zu führen. Durch den ringförmigen Einsatz *a* u. die Glocke *n* (beide aus Ni oder Pt u. durch drei Stifte gehalten), werden die Gase in der Pfeilrichtung erst nach unten, dann nach oben geführt und entweichen durch das ringförmig gebogene Rohr *r* und das lotrechte Rohr *Z*. — Besser noch ist der Gasauftrieb, wenn in das Abzugsrohr ein linsenförmiger Hohlkörper, wie Fig. 103 zeigt, mit eingesetzter Platte eingeschaltet wird, welch' letztere mit zahlreichen Randausschnitten versehen ist. Der Deckel des Kühlers trägt einen Rührer *R*, dessen unterer Teil in der Figur fehlt, und das Thermometer *t*. Der App. ruht auf drei Füfsen. *B* wird durch eine Führung an einem drehbaren Arm gehalten, der unter dem Boden von *C* befestigt ist. Ist der Arm ausgedreht, so kann das aus der Brennermündung entweichende Gas entzündet und auf die durch einen Vorversuch festgestellte Gröfse (die entweichenden Verbrennungsgase müssen mindestens 5% O enthalten) eingestellt werden. Bei Beginn des Vers. schiebt man *B* rasch unter die Öffnung u. sofort in die richtige Höhe (vgl. Fig. 102). Da Anschlagstifte die richtige

Stellung sichern, so ist diese Bewegung, ohne hinzusehen, rasch ausführbar. Die Gasprobe wird mit einer Gasuhr oder einem kleinen Glockengasometer gemessen. Zum auswärtigen Einsammeln der Gasproben dient die Vorrichtung in Fig. 104; bei weiterem Transport wird die Gasprobe in entsprechend geformte Glasdoppelkugeln (vgl. C. 97. II. 216) eingeschmolzen.

Beim Vers. selbst wird *A* fest in den Ansatz *v* eingesetzt, der äufsere Behälter bis 2 cm vom Rand mit W. gefüllt, der Deckel mit *R* aufgelegt und *t* abgelesen, sobald die Temperatur konstant ist. Nun wird der Gaszutritt so geregelt, dafs die Flamme die durch den Vorvers. ermittelte Gröfse hat. Sobald der Zeiger der Gasuhr die gewünschte Stellung hat, wird *B* momentan unter das Kalorimeter geschoben und *R* langsam bewegt. Sind ca. 500 ccm Leuchtgas oder 1 l Mischgas verbrannt, so wird die Gaszufuhr geschlossen und *R* noch 1—2 Minuten lang bewegt, bis die Temperatur von *t* nicht mehr steigt, u. dann die Temperatur abgelesen. Wasserwert

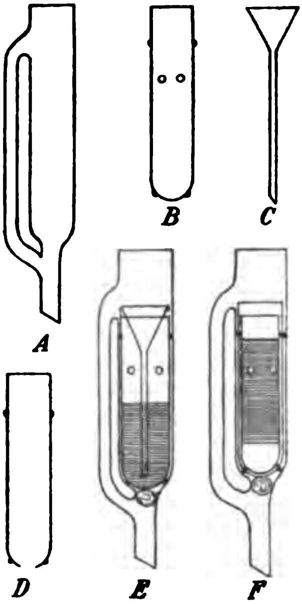


Fig. 101.

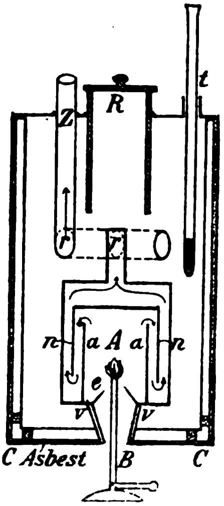


Fig. 102.

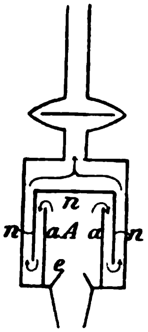


Fig. 103.

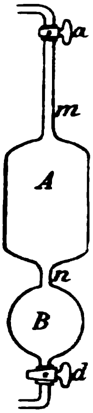


Fig. 104.

mal Temperaturzunahme giebt unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung den Brennwert. (Diese Frage soll später erörtert werden.) — Bei Verwendung von App. Fig. 104 saugt man das Gas durch, bis alle Luft sicher entfernt ist, schliefst beide Hähne u. untersucht es dann im Laboratorium. Das obere Rohrende wird mit *B* verbunden; das untere mit einer Standflasche, die mit dem zu untersuchenden Gase gesättigtes W. enthält. Man stellt nun den Dreiweghahn *d* wagrecht, mit der Bohrung nach unten, so dafs W. das Rohrende und *d* selbst füllt, dann lotrecht, so dafs W. nach *B* tritt. Nun wird *a* geöffnet, das Gas angezündet u. die Flamme auf die richtige Gröfse eingestellt. Sobald das Druckw. bei *n* steht, bringt man die Flamme in das Kalorimeter; steigt das W. bis *m*, so prefst man den Schlauch einen Augenblick zu, so dafs die Flamme verlöscht. — Der gröfste Teil des bei der Verbrennung gebildeten W. wird im Kalorimeter verflüssigt. Zur Bestimmung desselben wird der Deckel abgehoben, das Kühlw. aufgegossen, das Kalori-

meter herausgehoben, aufsen abgetrocknet, gewogen, durch Erwärmen auch innen getrocknet und wie üblich berechnet. Bei stets gleicher Wärme des Kühlw. ist die Wasserbestimmung bei Vergleichsverss. für die Betriebsaufsicht nicht erforderlich. — Bezugsquelle des App.: Universitätsmechaniker APEL, Göttingen. (Z. angew. Ch. **1897**. 684—85. 1/11. Göttingen.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

A. Verley, *Über eine Modifikation der Friedel-Crafft'schen Methode, welche gestattet, bei den Synthesen mit Aluminiumchlorid hohe Ausbeuten zu erhalten.* Wenn man mittels der FRIEDEL-CRAFFT'schen Synthese sauerstoffhaltige Verbb. darstellen will, erhält man stets schlechte Ausbeuten, so z. B. bei der Darst. des Acetophenons durch Einw. von Acetylchlorid auf Bzl. kaum 20% der theoretischen Ausbeute. Die hierbei zuerst entstehende metallorganische Verb. $C_6H_5AlCl_2$ reagiert nur dann mit Acetylchlorid, wenn die entstehende HCl aus dem Gemenge entfernt wird. Dieses erfolgt gewöhnlich durch Erhitzen, aber bei höherer Temperatur wirkt $AlCl_3$ zerstörend auf das entstehende Keton, so dafs viel Harz entsteht. Vf. entfernt die HCl unter Vermeidung von Erhitzen einfach in folgender Weise: In ein mit Eis zu kühlendes Gefäfs wird 1 Mol. $AlCl_3$ mit überschüssigem KW-stoff gegeben, das Gefäfs evakuiert und dann tropfenweise das Alkyl- oder Säurechlorid, -bromid oder -jodid zugefügt. Bei Darst. von KW-stoffen genügt eine geringe Menge $AlCl_3$, bei Darst. von sauerstoffhaltigen Prodd. mufs wenigstens 1 Mol. $AlCl_3$ pro Molekül der dargestellten Verb. angewandt werden. Auf diese Weise werden Nebenrkk. u. Harzbildung vermieden, die ganze Operation kann bei Anwendung von grofsen Mengen in $1^1/_2$ Stdn. vollendet sein. Vf. hat mittels dieser Methode eine Menge von KW-stoffen, Ketonen u. Aldehyden gewonnen, die Ausbeute war selten kleiner als 80%.

Einführung von Radikalen in Toluol unter Einflufs von $AlCl_3$. Darstellung von Kresylmethylketon. Der abgekühlte Kolben enthält 1 kg Toluol und 2 Mol. $AlCl_3$ und trägt einen dreifach durchbohrten Stopfen. Die eine Öffnung enthält ein Thermometer, die andere einen Tropftrichter, die dritte ein Rohr, welches zur Pumpe führt. Der Zuflufs des Acetylchlorids (2 Mol.) wird so geregelt, dafs die anfangs auf 0° abgekühlte Fl. nicht höher als auf 5—10° erwärmt wird. Wenn das Acetylchlorid eingetragen ist, läfst man die Fl. langsam bis auf 20° sich erwärmen, das $AlCl_3$ ist dann vollständig in der braunen Fl. gel. Es wird dann schwach HCl-haltiges W. zugefügt, die Schichten getrennt und die Toluollsg., welche das Keton enthält, fraktioniert. Ausbeute 162 g, wenig Harz. Die gewöhnliche Methode liefert kaum 15 g Kresylmethylketon. Das bei dieser Rk. erhaltene *p-Kresylmethylketon* hat Kp_{16}. 168°, Kp_{760}. 215°, D^0. 1,021. — *ω-Bromkresylmethylketon*, $C_6H_4(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$, entsteht bei Zusatz von 1 Mol. Br zu 1 Mol. p-Kresylmethylketon, F. 51°, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Kresylglyoxylsäure*, welche beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von CO p-Toluyls., F. 175°, liefert. — *ω-Dibrom-p-kresylmethylketon*, $C_6H_4(CH_3)^1(CO\cdot CHBr_2)^4$, welches beim Behandeln von p-Kresylmethylketon mit 2 Mol. Br in der Kälte entsteht, hat F. 99°, ist wl. in A.

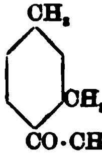
Einführung von Radikalen in m-Xylol unter dem Einflufs von $AlCl_3$. In gleicher Weise, wie oben beschrieben, wird aus m-Xylol das *Xylylmethylketon* (I.), Kp_{18}. 110°, Kp_{760}. 222°, erhalten. Ausbeute 80%.

Einführung von Radikalen in p-Cymol. Bei Anwendung der gleichen Methode erhält man aus p-Cymol mit einer Ausbeute von 82% das *Methyl-p-cymylketon* (II.), Kp_{19}. 139°, Kp_{760}. 240°, D^0. 0,9713. — Vorstehende Verss. beweisen die allgemeine Anwendung der Methode zur Darst. von fettaromatischen Ketonen.

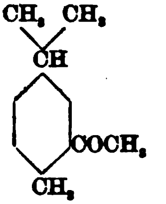
Bei der Anwendung der Methode zur Gewinnung *aromatischer Aldehyde* unter

Benutzung der BOUVEAULT'schen Methode (Einwirkung von Äthyloxalylchlorid auf die Kohlenwasserstoffe) wurden ebenfalls gute Resultate erhalten. Mit p-Cymol wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie von BOUVEAULT mitgeteilt worden sind. Arbeitet man in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, u. zers. des Reaktionsprod. mit W., so erhält man *Cymylglyoxylsäureäthylester* (III.), unangenehm riechendes, aber in Verdünnung im Geruch etwas an Veilchen erinnerndes Öl, Kp_{21}. 130—132°, Kp_{760}. 237° (zers.), D°. 0,9841. Ausbeute 20%. Fällt man aber nicht mit W. direkt nach Zusatz des Äthyloxalylchlorids, sondern läßt die Fl. unter Evakuieren sich auf 20° erwärmen, so entwickelt sich ca. 10 Stunden lang ein Gas. Nach dem Zusatz von H_2O u. Fraktionieren des Prod. wird nur eine Spur Glyoxylsäureester erhalten, dagegen fast die theoretische Menge *Äthylcymol* (IV.), Kp_{21}. 104 bis 105°, Kp_{760}. 204°, D°. 0,8797. Die Rk. verläuft also in zwei Phasen, erst entsteht Glyoxylsäureester, derselbe zers. sich aber unter Abspaltung von CO_2 und CO nach der Gleichung:

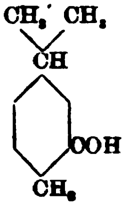
I.



II.



V.

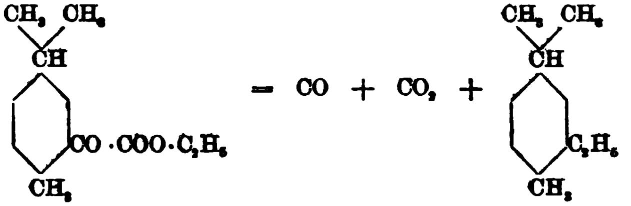


Allgemeine Darstellungsmethode von aromatischen Aldehyden. Zu dieser Darst. werden die leicht zu gewinnenden aromatischen Methylketone in CS_2-Lsg. mit Br behandelt. Es entsteht dann z. B. mit Cymylmethylketon das Bromid, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)\cdot(CO\cdot CH_2Br)$. Das Bromid wird dann nach dem Waschen mit H_2O und Entfernung des CS_2 in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert. Man nimmt 10% mehr als die theoretische Menge $KMnO_4$ (5%ige Lsg. in W.) und die theoretische Menge NaOH nach der Gleichung:

$$R\cdot CO\cdot CH_2Br + 2NaOH + O_2 = R\cdot CO\cdot CO_2Na + NaBr + 2H_2O.$$

Zur Oxydation schüttelt man das Gemenge 5—6 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur. Man erhält auf diesem Wege die dem Methylketon entsprechende Glyoxyls., welche durch Erhitzen mit Anilin, Zersetzen des Anilids mit H_2SO_4 nach dem BOUVEAULT'schen Verf. den Aldehyd liefert. — *Isopropylmethylbenzaldehyd* (V.) wird nach dem beschriebenen Verf. aus Cymol dargestellt, möhrenartig unangenehm riechendes Öl, Kp_{20}. 132°, Kp_{760}. 238°, D°. 0,9988, giebt bei der Kondensation mit Aceton einen charakteristisch nach Safran riechenden Körper von der Formel $C_6H_3\cdot(C_3H_7)CH_3\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3$.

III. IV.



Einwirkung von Chlormethyläthyläther auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Der *Chlormethyläthyl-*

äther, $Cl \cdot CH_2O \cdot C_2H_5$, entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Formaldehyd und Äthylalkohol. 1 l Bzl. wird mit 1 Mol. $AlCl_3$ u. nach dem Evakuieren tropfenweise mit 1 Mol. $ClCH_2 \cdot OC_2H_5$ versetzt. Die Rk. wurde unternommen, um Äther der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ darzustellen. Das Hauptprod. der Rk. ist aber *Diphenylmethan* (fast theoretische Ausbeute). Unter dem Einfluſs der HCl hat sich das zuerst entstehende Äthylbenzylat verseift, u. das sich bildende Benzylchlorid reagiert mit einem neuen Mol. Bzl. — Bei Anwendung von Toluol entsteht Ditolylmethan. Der Chlormethyläthyläther kann also das Methylenchlorid bei der Darst. von Diphenylmethan und analogen Körpern vorteilhaft ersetzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 906—14. 5/11.) HESSE.

F. Herrmann, *Über das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel* C_nH_{2n+2} *zu bestimmen.* Die von LOSANITSCH jüngst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1917; C. **97**. II. 889) veröffentlichte Arbeit über die Isomeriearten bei den Homologen der Paraffinreihe veranlaſst den Vf., einen von ihm gefundenen und seiner Meinung nach einfacheren Weg zur Berechnung der Anzahl der isomeren Paraffine von nAtomen mitzuteilen und zu erläutern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2423—26. 8/11. Winkel (Rheingau).) HAEFCKE.

C. A. Lobry de Bruyn u. **W. Alberda van Ekenstein**, *Einw. der Alkalien auf die Zuckerarten.* (Forts. v. S 1105) V. Umwandlung der Galaktose. Die Tagatosen und die Galtose. Eine wss. 20%ig. Lsg. von Galaktose wurde mit Kali (3% vom Gewicht des Zuckers) erhitzt (70°, 3 Stdn.), wobei unter Veränderung des spezifischen Drehungsvermögens und der Reduktionsfähigkeit Umwandlung eintrat. Noch vorhandene, ca. 50% Galaktose wurden durch Auskrystallisieren gröſstenteils entfernt, der Sirup mittels Methylalkohol gelöst und mit Aceton extrahiert. Der aus letzterem durch Verdampfen erhaltene Rückstand enthält beide Ketosen, eine kleine Menge Galtose und ein wenig Galaktose, welch' letztere unter Zusatz von Hefe durch Gärung vollständig zerstört wird. Aus dem durch Verdampfen erhaltenen Sirup krystallisiert die *ψ-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$ (F. 156°; meſsbare Krystalle aus W.; $[\alpha]_D$ einer wss. 2 und 6%ig. Lsg. = + 33,4° und + 35° bei 17°; Geschmack ziemlich süſs; Reduktionsvermögen gleich jenem der wahren Tagatose und etwas gröſser als jenes der Galaktose; wird durch Kali in Galaktose zurückverwandelt, gärt sehr langsam mit Hefe), heraus, welche von diesem mittels Methylalkohol getrennt wird. Die Mutterlauge enthält dann die wahre oder *d-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$ (F. 124°; krystallisiert aus W.; löslicher als die ψ-Tagatose; $[\alpha]_D$ einer 1%ig. wss. Lsg. = + 1°, resp. bei 60° = — 2,6°; verhält sich also wie Fruktose; Geschmack ziemlich süſs; Reduktionsvermögen ein wenig gröſser als jenes der Galaktose; nicht gärungsfähig). Durch die Identität des Osazons der d-Tagatose mit dem Galaktosazon (F. 193°) ist ihre Beziehung zu der Galaktose und der Talose und somit auch ihre Konfiguration klargelegt. Das *Acetonderivat* ($[\alpha]_D$ ca. 50°; nicht krystallisiert) bildet sich aus 1 Mol. d-Tagatose und 2 Mol. Aceton. Die ψ-Tagatose ist durch ein spezielles *Osazon* (F. 140°; löslicher als das Galaktosazon; Lsg. in sd. W. 0,3%; in A. 1,6%; $[\alpha]_D$ einer 5%ig. methylalkoh. Lsg. = + 18,9°) charakterisiert. Entsprechend der Gärungsfähigkeit erhält die ψ-Tagatose nach BEYERINCK das Leben und die Leuchtkraft mikrober Bakterien, während dieses die d-Tagatose nicht thut. Beide Tagatosen werden nach ROMIJN nicht oder fast nicht durch Jod unter Umständen angegriffen, bei welchen die Aldosen vollständig durch dieses Halogen umgewandelt werden. Die ψ-Tagatose läſst sich durch Erhitzen (100°; 18 Stunden; wss. Lsg.) nicht in die d-Tagatose überführen. Beide Tagatosen scheinen auch zusammenzukrystallisieren.

Der Sirup, aus welchem die Tagatosen gewonnen wurden, enthält die *Galtose*, $C_6H_{12}O_6$ (Sirup; Geschmack undeutlich süſs; Reduktionsvermögen 50% von dem der Galaktose; fast inaktiv), welche durch Erhitzen der Galaktose (20%ig. Lsg.) mit

Bleihydroxyd (10%, vom Gewicht des Zuckers) neben etwas *Talose* (ca. 10%,) erhalten wird. Aus den Rohprod. entfernt man die nicht veränderte Galaktose durch Gärung und fällt dann die gröfste Menge der Talose als Hydrazon mittels Naphtylhydrazin. Die Galtose giebt das *Osazon* (F. 182°; Löslichkeit in sd. W., A., Methylalkohol = 0,2, 0,2 u. 0,8%; spezifisches Drehungsvermögen einer 0,5%ig. Lsg. in Methylalkohol = + 19°); wird, wie die Ketosen, durch verd. Salzs. leicht zerstört; wird durch Alkalien nicht mehr in Zuckerarten zurückverwandelt und spielt wahrscheinlich eine Zwischenrolle analog jener der Glutose hinsichtlich der Glucose. Dem oxydierenden Gemisch von ROMIJN unterworfen, nimmt die Galtose ungefähr die Hälfte der Menge an Jod auf, welche die Aldosen verlangen.

Die d-Talose wurde aus obigem, mittels Naphtylhydrazin erhaltenen Hydrazon durch Behandeln mit Benzaldehyd als ein Sirup erhalten, welcher aber noch nicht rein war. Man kann auch die Talose, mit SS. vermischt, aus dem Gemenge mit Galtose durch Zerstören der letzteren mittels Salzs. gewinnen. (Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas [2] **16**. 262—73. 20/10. [Aug.] Amsterdam.) WACHTER.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, ***Einwirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. VI. Die Glutose und die Pseudofruktose.*** Die *Glutose*, $C_6H_{12}O_6$ (Sirup; nicht gärungsfähig), bildet sich immer, wenn die drei Zuckerarten Glukose, Mannose und Fruktose unter dem Einflusse von Alkalien sich gegenseitig in einander umwandeln. Am besten entsteht dieselbe bei der Behandlung von Fruktose mit Bleihydroxyd, indem hierbei aufser SS. nur Glutose gebildet wird. Zur Darst. wird eine 20%ige Lsg. von Handelsfruktose von SCHERING oder aus Rohrzucker bereitetem Invertzucker mit $Pb(OH)_2$ (10% vom Zucker) auf 100° (1 Stunde) erhitzt, hierauf die Bleisalze mittels A. und der Rest des Metalls mittels alkoh. Lsg. von Weins. gefällt, der A. abdestilliert u. der Rückstand mit reiner Hefe (von DELFT) gären gelassen, wobei die Glutose fast rein zurückbleibt. Die Unmöglichkeit, die Glutose zum Krystallisieren zu bringen, läfst vermuten, dafs dieselbe ein Gemenge einiger stereoisomerer Zucker von fast identischen Eigenschaften ist. In bezug auf das Reduktionsvermögen (die Hälfte jenes der Glukose), das Drehungsvermögen (0), die sirupförmige Verb. mit einem Molekül Aceton, das nicht krystallisierbare Methylglutosid, die Umwandlung in SS. und nicht in andere Zucker bei der Einw. von Alkalien etc. konnte man die Glutose für identisch mit der Galtose halten; sie zeigen aber Unterschiede in ihren Osazonen und dem Verhalten gegenüber Kalk, mit welchem die Glutose nicht sogleich krystallisierte Salze giebt. — *Glutosazon* (F. 165°; Löslichkeit in sd. W., Methylalkohol u. A. bei 17° = 0,5, 2,0 u. 1,4%; Drehungsvermögen der 0,5%ig. methylalkoh. Lsg. + 6°). — Die gleichzeitige B. der Glutose bei der Umbildung der Glucose, Fruktose und Mannose erklärt jetzt einige dunkle Punkte, wie z. B. die Nichtübereinstimmung der Reduktionserniedrigung und der gebildeten Salze, welche auf das geringere Reduktionsvermögen der Glutose zurückzuführen ist. Ebenso sind auch die von Vff. früher gegebenen Gehaltszahlen an Fruktose zu hoch, da der ganze durch Salzs. zerstörte Zucker als solche angesehen wurde.

Die *Pseudo*- oder *ψ-Fruktose* entsteht nicht bei der Einw. von Bleihydroxyd, sondern nur bei jener von Alkalien auf Glukose. Der aus dem hierbei erhaltenen Rohprod. durch Erschöpfen mittels Aceton gewonnene Sirup enthält hauptsächlich die mit wenig Glukose und Mannose vermischten Ketosen. Den Gehalt an ersteren Aldosen kann man annähernd durch Zerstören der Ketosen nach der Methode von SIEBEN-DAMMÜLLER bestimmen, wobei die Aldosen unberührt bleiben. Die Menge der Glutose wird durch Vergären des Gemenges bestimmt, da dieser Zucker nicht gärungsfähig ist. Durch Kombination des Drehungsvermögens mit dem Reduktionsvermögen ergiebt sich dann durch Rechnung für die gegenwärtige Fruktose ein

$[\alpha]_D$ = ca. — 60°, statt — 93°, also eine zur Zurückführung auf Fehlerquellen der Methode zu bedeutende Abweichung. Hieraus ergiebt sich sehr wahrscheinlich die Anwesenheit der ψ-Fruktose, deren Isolierung bis jetzt nicht gelang, da dieselbe beim Vers., die Fruktose aus dem Gemenge durch Fällung mittels Kalk zu isolieren, ebenfalls als Fruktosat niedergeschlagen wurde. Das *Osazon* (F. 160°; α [AUER] einer methylalkoh., 5%ig. Lsg. = — 5,3°) unterscheidet sich in seinen Eigenschaften von jenen des Glucosazons und des Glutosazons, wie das ψ-Tagatosazon von den Osazonen der Galaktose und der Galtose.

Der schon in der Abhandlung IV mitgeteilte Gehalt der Zuckerrohrmelasse an Glutose läfst sich annähernd quantitativ bestimmen, indem man die Melasse vollständig vergären läfst u. hierauf das Reduktionsvermögen mittels FEHLING'scher Lsg. vor u. nach der Zerstörung der Glutose nach der SIEBEN-DAMMÜLLER'schen Methode bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht fast vollständig der Menge der in dem Sirup vorhandenen Glutose, wobei in Rechnung zu ziehen ist, dafs das Reduktionsvermögen der letzteren ungefähr die Hälfte jenes der Glucose beträgt. Vff. fanden auf diese Weise u. a. in einer Zuckermelasse aus Louisiana ca. 4,8% Glutose und 0,4% Mannose, desgleichen in einer Melasse aus Alexandria ca. 2,6% Glutose. Diese Prodd. werden in den kochenden Zuckersäften nach Zusatz des Kalkes durch die alkal. Wirkung desselben, so schwach diese auch sein mag, gebildet. Die Ggw. der Glutose erklärt, warum das Drehungsvermögen des Invertzuckers aus Zuckerrohrmelasse immer niedriger (— 6° bis — 16°), als der normale Wert (ca. — 21°) gefunden wurde. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 274—81. 20/10. [Aug.] Amsterdam.) WACHTER.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Einwirkung siedenden Wassers auf die Fruktose.* Obwohl schon von anderen Autoren (s. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, S. 444) die Einw. von W. auf die Fruktose, welche auch Vft. wegen ihrer geringeren Beständigkeit wählten, untersucht worden ist, so war es doch notwendig, einen Vers. durchzuführen, bei welchem selbst Spuren von Alkalien ausgeschlossen waren. Vff. kochten (80 Stunden) eine Lsg. von 4 g reiner Fruktose in 50 ccm W. in einem Platinapparat, welcher mit einer Platinröhre als Rückflufskühler versehen war. Hierbei fiel das spezifische Drehungsvermögen von — 93° auf — 80,9° (17° C.), und waren nach dem Reduktionsvermögen 10% des Zuckers verschwunden. Die dunkelbraun gewordene Lsg. war sauer, enthielt keine Spur von Mannose; ferner war der vorhandene, reduzierende Zucker bis auf höchstens 1% vergärbar, so dafs bei einer so geringen Menge die Anwesenheit von Glutose zweifelhaft ist. Aus den Verss. läfst sich daher schliefsen, dafs unter dem Einflufs des W. allein eine gegenseitige Umbildung der Zuckerarten nicht statt hat, oder, wenn sie sich vollzieht, eine anderweitige Umbildung in SS. direkt veranlafst wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] **16**. 282—83. 20/10. [Aug.] Amsterdam.) WACHTER.

M. Rogow, *Konstitution der Phtal- und Bernsteinsäureester.* (Berichtigung.) S. 276 Z. 12 der Textschrift mufs es heifsen: In Berücksichtigung der Unterss. von V. AUGERS (Ann. Chim. Phys. [6] **22**. 289), nach denen das Succinylchlorid 90% der a. und 10% der s. Verb. enthalten soll, nimmt Vf. an, dafs unter dem Einflufs der bei Einw. des Eugenols auf Succinylchlorid abgespaltenen HCl Umlagerungen im Molekül stattfinden, die eine Ausbeute von 90% der Theorie an s. konstituiertem Ester ermöglichen. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 194—203.) PINKUS.

Max Haissig, *Über Dichten von Benzol- und Toluolmischungen.* Für die Unters. mehr oder weniger reiner Gemische von Benzol und Toluol giebt die Ermittelung

des D. schätzenswerte Anhaltspunkte für die Beurteilung des Mischungsverhältnisses. Die Gemische wurden in Intervallen von je $2^1/_2$% reinem Benzol (Kp. 80,61°, $D^{17,5}$. 0,882 075), bezw. reinem Toluol (Kp. 109,81°, $D^{17,5}$. 0,867 660) zusammengesetzt, und D. im REGNAULT'schen Pyknometer bestimmt. Die Dichten von einigen solchen Gemischen sind folgende:

Benzol. Prozente	Toluol. Prozente	$D^{17,5}$.	Benzol. Prozente	Toluol. Prozente	$D^{17,5}$.
97,5	2,5	0,881 852	40,0	60,0	0,873 477
90,0	10,0	0,880 851	30,0	70,0	0,872 000
80,0	20,0	0,879 295	20,0	80,0	0,870 595
70,0	30,0	0,877 889	10,0	90,0	0,869 138
60,0	40,0	0,876 133	2,5	97,5	0,868 044
50,0	50,0	0,874 820			

(Chem.-Ztg. **21**. 939. 10/11. Brünn. Techn. Hochschule. Lab. f. chem. Technologie.)
v. SODEN.

H. Kunz-Krause, *Beiträge zur Chemie der sogenannten Gerbsäuren (Glykotannoide).* Vf. empfiehlt folgende Klassifikation der sogen. Gerbss.: I. Gruppe. Ausgangsverbb. (Tannogene nach BRÄMER). Umfaſst die aromatischen Oxyss. der Benzol- und Styrolreihe. — II. Gruppe. Sogen. Gerbss. nicht esterartiger, bezw. glykosidischer Natur (= Ketongerbss. nach ETTI); Oxydations- und Kondensationsprodd. der vorgenannten Oxyss. — III. Gruppe. Sogen. Gerbss. mit esterartiger, bezw. glykosidischer Natur (mit dem Glykose-, bezw. Phloroglucinrest). Hierher gehören die Glykotannoide (z. B. Glykosyldioxyzimmts.) und Phloroglucotannoide des Vf.'s. — Die Glykotannoide der Styrol-(Zimmtsäure)-reihe zeichnen sich durch eine Reihe gemeinsamer Rkk. aus: Gelbfärbung ihrer Lsgg. in Alkalien; B. von gelben, in A. unl., in W. ll. Ndd. mit Na in alkoh. Lsg.; B. gelber Bleisalze; B. von Blaus. mit LIEBERMANN's Reagens in der Kälte und schlieſslich B. von Glykosazonen.

Glykosyldioxyzimmtsäure (= *Kaffee-* oder *Mategerbsäure*) (vergl. S. 351). Giebt mit Uranacetat einen rotbraunen Nd.; das diesen Nd. enthaltende Reaktionsgemisch entwickelt bei der Einw. des Sonnenlichtes keine CO_2, wie FAY solches bei niederen Fettss. unter ähnlichen Versuchsbedingungen nachgewiesen hat. Die im Pflanzenreich sehr verbreitete Kaffeegerbs. giebt mit Chloralhydrat eine gelbe, lockere Verb. und ist gegen SS. recht beständig. Durch Bromwasser wird sie schon in der Kälte in ein braunes, unl. Bromprod. und Zucker (unvollkommen) gespalten. Sie wird möglicherweise auch durch Pankreas etc. gespalten, was physiologisch wichtig wäre. (Naturforscherversamml. Braunschweig. Vortrag; Apoth.-Ztg. **12**. 734. 6/11.)
v. SODEN.

H. v. Pechmann, *Glyoxalosazon aus Formaldehyd.* Bis jetzt sind durch Einw. von Phenylhydrazin auf Formaldehyd fünf verschiedene, ihrer Konstitution nach meist noch nicht aufgeklärte Prodd. erhalten worden (vgl. WELLINGTON, TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3300; WALKER, J. Chem. Soc. London **69**. 1280; C. **97**. I. 665); Vf. zeigt nun, daſs, wenn man die Agenzien in sehr verd., stark essigsaurer Lsg. zusammenbringt und auf 70° erwärmt, man noch eine sechste Substanz, das *Glyoxalosazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Blättchen aus A.; F. 169—170°; vergl. LINTNER, Chem.-Ztg. **20**. 763; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 991; C. **97**. I. 891) erhalten kann. Die Entstehung dieses Körpers ist so zu deuten, daſs der Formaldehyd zunächst die Aldolkondensation erleidet, wobei *Glykolaldehyd*, $CH_2(OH) \cdot CHO$, entsteht, welcher bekanntlich (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2553; C. **92**. II. 647) mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon liefert. — Das aus letzterem durch Oxydation erhaltene *Glyoxalosotetrazon*, $C_{14}H_{12}N_4$, welches Vf. bereits Ber. Dtsch. chem.

Ges. **21.** 2756 (C. **88.** 1336) erwähnt hat, krystallisiert aus Aceton oder A. in dunkelroten, fast schwarzen Blättchen vom F. 152°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2459 bis 2461. 8/11. 25/10. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

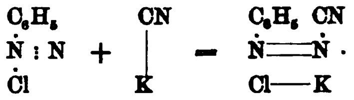
J. Moitessier, *Über einige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallacetaten.* Zur Fortsetzung seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1242. 1306. 1529; **125.** 183; C. **97.** II. 113. 297. 354. 524) hat Vf. folgende Verbb. durch Erhitzen einer alkohol. Lsg. von Phenylhydrazin mit den entsprechenden Metallacetaten in pulverisierter Form dargestellt: *Phenylhydrazinzinkacetat,* $(C_2H_3O_2)Zn \cdot 2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)$, rhomboidale Tafeln, F. 135°, wl. in W., l. in k. A., ll. in h. A. — *Phenylhydrazinkadmiumacetat,* $(C_2H_3O_2)_2Cd \cdot 2(C_6H_5N_2H_3)$, prismatische Krystalle, F. 121°, l. in W., A., Chlf., unl. in Ä. — *Phenylhydrazinmanganacetat,* $(C_2H_3O_2)_2Mn \cdot 2(C_6H_5N_2H_3)$, klinorhombische Prismen, F. 97°, sll. in W. u. k. A., unl. in Ä. — *Phenylhydrazinkobaltacetat,* $(C_2H_3O_2)_2Co \cdot 2(C_6H_5N_2H_3)$, violettrote Prismen, F. 125°, zers. bei 160°, l. in W., A., Chlf., unl. in Ä. — *Phenylhydrazinnickelacetat,* $(C_2H_3O_2)_2Ni \cdot 3(C_6H_5N_2H_3)$, prismatische, blaugrüne Krystalle, zers. zwischen 140—260°, ohne zu schmelzen, l. in W., A., Chlf. mit grüner Farbe. Nickelacetat giebt also, ebenso wie Nickeljodid u. -nitrat eine an Phenylhydrazin reichere Verb. Die mit den Metallsalzen anderer organischer SS., besonders der Homologen der Essigsäure und Milchs. erhaltenen Verbb., werden später beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125.** 611 bis 612. [26/10*.].) HESSE.

A. Hantzsch und **K. Danziger,** *Über Diazocyanide und Diazoniumcyaniddoppelsalze.* Bei der D. zahlreicher neuer Diazocyanide (vgl. HANTZSCH u. SCHULZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 666; C. **95.** I. 921) gelang es, die Existenzbedingungen folgender Körperklassen festzustellen: 1. Syn- oder normale Diazocyanide (I.), primär gebildet, labil, tiefschmelzend, direkt in N_2 und Nitrile zers., leicht kuppelnd. 2. Anti- oder Isodiazocyanide (II.), sekundär durch Umlagerung aus den ersteren entstehend, stabil, hochschmelzend, nicht direkt zers., nicht oder schwer kuppelnd. Neben diesen beiden Reihen azoähnlicher Verbb. liefsen sich 3. Diazoniumcyanide (III.) zwar wegen ihrer Zersetzlichkeit und leichten Umlagerung in Diazocyanide nicht in freiem Zustande, aber doch in wss. Lsg. und als Doppelcyanide (mit AgCN) gewinnen:

I. Diazocyanide	II.	III.
Syncyanid	Anticyanid	Diazoniumcyanid
R·N	R·N	R·N·CN
⁚	⁚	⁝
CN·N	N·CN	N
azoähnlich		salzähnlich.

Das „Diazonium" verhält sich in jeder Beziehung wie ein zusammengesetztes, ammoniumähnliches Metall. [Anm. von **Hantzsch**: Das anscheinend nicht damit übereinstimmende Verhalten der *Diazoniumcarbonate* gegen $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ beruht auf der Ggw. von Dicarbonat (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 1741; C. **95.** II. 487). Alkalicarbonatlsgg. von annähernd gleicher Konzentration verhalten sich ganz ähnlich; beide fällen $BaCl_2$-Lsg. langsam beim Erwärmen und $Ba(OH)_2$-Lsg. fast augenblicklich.] Dementsprechend sind die Cyansilberdoppelsalze in W. l., farblos, neutral, zerfallen nach Art der Diazoniumsalze u. werden schon durch Essigs. zerlegt. Bei dieser Analogie des Doppelsalzes $C_6H_5N_2 \cdot Ag(CN)_2$ mit $K \cdot Ag(CN)_2$ sollte man erwarten, dafs auch die Komponente $C_6H_5N_2 \cdot CN$ dem KCN ähnlich sei, folglich kann das bekannte säurestabile, wasserunlösliche Diazocyanid, das mit KCN keinerlei Ähnlichkeit zeigt, kein Diazoniumcyanid sein, sondern ist eine echte Diazoverb. — Normale Diazocyanide u. Isodiazocyanide haben fast gleich grofse molekulare Lösungs-

volume (J. Traube); die Unterschiede zwischen beiden Reihen (gröfsere Labilität, Isomerisationstendenz und Kuppelungsfähigkeit, ferner direkter Zerfall der normalen Cyanide) sind nur gradueller, nicht prinzipieller Natur; in jeder Reihe weichen einzelne Verbb. von dem typischen Verhalten stark ab. — Diazonium- und Cyanionen scheinen nur in saurer oder neutraler Lsg. nebeneinander bestehen zu können. Beim Vermischen einer neutralisierten KCN-Lsg. mit Diazoniumchloridlsg. tritt keine sichtbare Rk. ein, die Fl. enthält neben Diazoniumionen Cyanionen; macht man die Lsg. alkal., so wandelt sich Diazonium in Diazo um (analog Ammonium in Ammoniak), und letzteres addiert Cyan, so dafs ein gefärbter Nd. von Syncyanid (oder dessen Umwandlungsprodd.) entsteht:



Cyansilber liefert mit Diazoniumchlorid Diazoniumcyanid, das aber sofort ein zweites Mol. AgCN addiert unter Doppelsalzbildung (vgl. $Ag \cdot K(CN)_2$):

$$RN_2 \cdot Cl + 2 AgCN = AgCl + RN_2 \cdot CN \cdot AgCN.$$

Daneben entsteht immer etwas gefärbtes Syndiazocyanid. Andererseits wird Syndiazocyanid (langsam und unvollständig) durch Silbercyanid in Diazoniumsilbercyanid verwandelt.

Einflufs der Konstitution der Diazocyanide auf ihre Konfiguration. Negative Gruppen, die in den Benzolkern eintreten, machen die Synform existenzfähig und in der Reihenfolge NO_2, Cl, Br, J zunehmend haltbarer, und zwar in o-Stellung anscheinend noch mehr, als in p-Stellung. Unbeständigkeit ist nicht immer mit der Neigung, in Anticyanid überzugehen, identisch; es treten auch Zersetzungen anderer Art ein

Die untersuchten Verbb. zeigten folgendes Verhalten:

1. Monosubstitutionsprodukte der Synreihe.
   p-Nitrosyncyanid: unbeständig, sehr leicht isomerisierbar.
   p-Chlorsyncyanid: beständiger, leicht isomerisierbar.
   p-Bromsyncyanid: beständig, ziemlich leicht isomerisierbar.
   o-Bromsyncyanid: sehr beständig, schwer isomerisierbar.
   m-Bromsyncyanid: unbeständig, nicht isomerisierbar.
2. Dibromsyndiazocyanide.
   2,6-Dibromsyncyanid: sehr unbeständig, nicht direkt isomerisierbar.
   2,5-Dibromsyncyanid: }
   3,4-Dibromsyncyanid: } beständiger, langsam spontan sich isomerisierend.
   3,5-Dibromsyncyanid: }
   2,4-Dibromsyncyanid: sehr beständig, sich nicht spontan isomerisierend.
3. Trihalogendiazosyncyanide.
   2,4,6-Tribromsyncyanid: sehr beständig, schwer isomerisierbar.
   2,4,6-Trichlorsyncyanid: sehr unbeständig, schwer isomerisierbar.
   2,4,5-Trichlorsyncyanid: beständig, leicht isomerisierbar.

Die beständigsten Syncyanide haben stets einen hohen, die unbeständigen einen tiefen F.; die beständigen werden durch Cu-Pulver schwieriger in Nitril u. Stickstoff zerlegt. Bei den Diorthosyncyaniden erfolgt die Isomerisation zu Anticyaniden schwer, die Kuppelungsfähigkeit mit β-Naphtol ist gering und durch Alkali werden in alkoh. Lsg. nicht wie bei allen anderen Cyaniden Diazoimidoäther gebildet, sondern unter stürmischer Stickstoffentwicklung Halogenbenzole.

Bei den Antidiazocyaniden findet durch den Halogeneintritt Minderung der Reaktionsfähigkeit (z. B. H_2O und Alkoholaddition zu Diazocarbamiden, R·N : N·CO·NH_2, und Diazoimidoäthern, R·N : N·C(NH)·OC_2H_5) der Cyangruppen statt. Der Eintritt von Alkyl wirkt entgegengesetzt, wie der von Halogen. Es lassen sich nur einige Diazocyanide von Alkylbenzolen (am leichtesten vom Pseudocumol) gewinnen, es sind dies Syncyanide, die aber so leicht sich zers., dafs die sonst beständigeren Anticyanide sich nicht erst bilden können und daher nicht gefafst wurden. α- und β-Naphtalinsyncyanide sind darstellbar u. gehen leicht in die Antiform über. Keines der dargestellten Diazocyanide ist explosiv.

Die Darstellung der Diazocyanide erfolgt aus den Diazochloriden und KCN, beide in wss.-alkoh. Lsg. bei mindestens —10°. Bei den Halogendiazocyaniden mufs man die KCN-Lsg. zur Diazolsg. geben, weil sich sonst HCN an die Cyanide anlagert unter B. von Antidiazoimidocyaniden, R·N : N·C(NH)·CN; die Lsg. mufs bis zum Schlufs sauer sein. Dagegen mufs man die Lsg. der methylierten Diazochloride zum KCN hinzufügen, weil diese sehr säureempfindlich sind und andererseits kein HCN anlagern.

p-Brombenzolsyndiazocyanid, $\begin{matrix}Br^4\cdot C_6H_4N^1\\ \ddot{} \\ CN\cdot N\end{matrix}$; gelbe Nädelchen, F. 42°. Liefert mit β-Naphtol Brombenzolazonaphtol, mit Cu-Pulver p-Brombenzonitril; ist bei 0° lange beständig, geht aber bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustand oder beim Fällen aus A. mit W. über in das *Anticyanid*, $\begin{matrix}Br^4\cdot C_6H_4N^1\\ \ddot{} \\ N\cdot CN\end{matrix}$, braune Nädelchen aus Lg., F. 129—130°; indifferent gegen freies β-Naphtol und gegen Kupferpulver. *p-Jodbenzolsyndiazocyanid*, $J^4\cdot C_6H_4\cdot N^1$: N·CN; gelbbraun, F. 48°, geht durch Lösen in A. und Fällen mit W. über in das *Anticyanid*, rotbraune Nädelchen aus Lg., F. 152°. — *o-Brombenzolsyndiazocyanid*, $Br^2\cdot C_6H_4\cdot N^1$: N·CN, gelbe Nädelchen, F. 51°; bei gewöhnlicher Temperatur lange beständig; durch Lösen in A. u. Fällen mit W. entsteht eine Schmiere, aus der sich etwas *Anticyanid* isolieren läfst; aus A. krystallisiert, F. 107—108°. — *m-Brombenzolsyndiazocyanid*, $Br^3\cdot C_6H_4\cdot N^1$: N·CN, rotgelbe Nädelchen, F. 25—26°; sehr unbeständig, verharzt bald; das Anticyanid liefs sich nicht isolieren.

2-4-Dibrombenzolsyndiazocyanid, $\begin{matrix}Br_2^{2,4}\cdot C_6H_3\cdot N\\ \ddot{} \\ CN\cdot N\end{matrix}$, gelbe Nädelchen, F. 70—71°; relativ sehr beständig; wandelt sich erst bei Sommertemperatur oder durch Lösen in A. und Fällen mit W. um in das *Anticyanid*, $\begin{matrix}Br_2^{2,4}\cdot C_6H_3\cdot N^1\\ \ddot{} \\ N\cdot CN\end{matrix}$; rotbraune Blättchen aus A., F. 141°. Beide Cyanide gehen in wss.-äth. Lsg. mit HCl behandelt, in dasselbe *2,3-Dibrombenzoldiazocarbamid*, $Br_2\cdot C_6H_3\cdot N$: N·CO·NH_2, über; orangefarbene Nadeln aus A., F. 194°. Liefert durch kurzes Aufsieden mit alkoh. Kali *dibrombenzoldiazocarbonsaures Kalium* (gelbe Blätter) und daraus beim Ansäuern die freie *Dibrombenzoldiazocarbonsäure* als gelben Niederschlag, der rasch verschmiert. Von den beiden *2,4-Dichlorbenzoldiazocyaniden* wurde nur die Existenz festgestellt und die Thatsache, dafs die Synform (gelbes Pulver) leichter in die Antiform (rote Krystalle) übergeht, als die betreffende Dibromverbindung. — *2,4-Dijodbenzolsyndiazocyanid*, F. 96°; *Anticyanid*, F. 186°. — *3,4-Dibrombenzolsyndiazocyanid*, $Br_2^{3,4}\cdot C_6H_3\cdot N^1$: N·CN, aus Dibromanilin, F. 80°; gelbe Nädelchen, F. 56—57°; kuppelt und giebt mit Cu-Pulver Stickstoff; isomerisiert sich in alkoh. Lsg. rasch, in trockenem Zustand in einigen Tagen zum *Anticyanid*, kleine, braune Nadeln aus Lg., F. 100—101°. — *2,5-Dibrombenzolsyndiazocyanid*, $Br_2^{2,5}\cdot C_6H_3\cdot N^1$: N·CN; F. 42 bis 43°; geht schon in festem Zustande in 2—3 Tagen glatt über in das *Anticyanid*, ziegelrote Nädelchen aus A., F. 122—123°. — *3,5-Dibrombenzolsyncyanid*, $Br_2^{3,5}\cdot$

$C_6H_3 \cdot N^1 : N \cdot CN \cdot CN$, aus Dibromanilin, F. 56,5°; gelbrote Nadeln, F. 60°; zersetzt sich bei längerem Stehen zum Teil; durch Lösen in A. entsteht das *Anticyanid*, F. 85°. — *2,6-Dibrombenzolsyndiazocyanid*, $Br_2^{2,6} \cdot C_6H_3 \cdot N^1 : N \cdot CN$, zur Darst. muſs man erst das Diazosulfat in alkoh. Lsg. durch Amylnitrit bereiten, dann lösen und wie gewöhnlich mit KCN behandeln. Gelbe Substanz, F. 44—45°; kuppelt mit alkoh. *β*-Naphtol, verharzt schnell; verschmiert auch in alkoh. Lsg. schnell, so daſs sich das Anticyanid nicht gewinnen lieſs.

2,4,6-Tribrombenzolsyndiazocyanid, $Br_3^{2,4,6} \cdot C_6H_2 \cdot N^1 : N \cdot CN$, gelbe Blättchen oder Nädelchen, F. 59—60°; ist in trockenem Zustande vollkommen beständig; kuppelt nur langsam, reagiert kaum mit Cu-Pulver, die alkoh. Lsg. entwickelt mit NaOH stürmisch Stickstoff unter B. von Tribrombenzol. Das *Anticyanid* erhält man nur durch Kochen der alkoh. Lsg. neben viel Tribrombenzol; braunrote Krystalle, F. 147°; in A. mit Natron behandelt, liefert es keinen Stickstoff, sondern den Antidiazoimidoäther (?). — *2,4,6-Trichlorbenzolsyndiazobenzol* entsteht und verhält sich der Tribromverb. analog, ist aber viel unbeständiger. Das Anticyanid wurde nicht erhalten. — *2,4,5-Trichlorbenzolsyndiazocyanid*, $Cl_3^{2,4,5} \cdot C_6H_2 \cdot N^1 : CN$, gelbe Verb., F. 55°; sehr beständig; entwickelt mit A. u. Natron keinen Stickstoff; isomerisiert sich in alkoh. Lsg. zum *Anticyanid*, rote Nadeln, F. 100—101°.

Von den *Diazocyaniden* der *alkylierten Benzole* ist das Toluolderivat ölig, das m-Xylolderivat sehr zers. Das *Pseudocumoldiazoniumcyanid*, aus dem vorher isolierten Diazoniumchlorid gewonnen, ist etwas beständiger. Dunkelrote Krystalle, F. 38—39°; entwickelt mit Cu-Pulver stürmisch Stickstoff, kuppelt sofort, ist also wohl die Synverb. Es lieſsen sich weder die Antiverb., noch Derivate derselben herstellen. — *Monobrom-m-xylolsyndiazocyanid*, $Br^2(CH_3)_2^{4,6} \cdot C_6H_2 \cdot N^1 : N \cdot CN$, wird aus o-Brom-a-m-xylidin nach Art der halogenisierten Diazocyanide gewonnen; F. 49 bis 50°. Durch freiwillige Isomerisation entsteht die *Antiverbindung*, F. 64—65°. — *p-Methoxybenzolsyndiazocyanid*, F. 50°, wird aus p-Anisidin dargestellt und geht bei mehrtägigem Stehen über in die *Antiverbindung*, F. 122°.

α-Naphtalinsyndiazocyanid, $\alpha \cdot C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot CN$, F. 57—58°, geht schon nach eintägigem Stehen über in das *Anticyanid*, rotbraune Nadeln aus A., F. 116°. — *β-Naphtalinsyndiazocyanid*, gelb, F. 51—52°, isomerisiert sich rapide zur *Antiverb.*, gelbrote Nädelchen aus A., F. 131°; reagiert nicht mit *β*-Naphtol.

Die *Diazoniumsilbercyanide* werden am besten aus den Diazoniumjodiden und, wenn diese nicht darstellbar, aus den Bromiden durch stark überschüssiges, frisch gefälltes Cyansilber bei 0° gewonnen. *Pseudocumoldiazoniumsilbercyanid*, $(CH_3)_3^{2,4,6} \cdot C_6H_2 \cdot N(\vdots N) \cdot CN \cdot AgCN$, entsteht in wss. Lsg. aus Pseudocumoldiazoniumjodid (gelbe, unbeständige Nadeln aus dem Chlorid durch KJ) durch AgCN. Die Lsg. ist eine farblose Fl., die intensiv kuppelt, neutral reagiert, sich bei gewöhnlisher Temperatur in AgCN, HCN und Pseudocumenol zers., und durch Essigs. in Silbercyanid, Blaus. und Diazoniumacetat gespalten wird. Auch durch Abdampfen unter 0° läſst sich das feste Salz nicht abscheiden. *Mesitylendiazoniumsilbercyanid* stellt man analog dar; es scheint noch beständiger zu sein. — *p-Brombenzoldiazoniumsilbercyanid*, $Br^4 \cdot C_6H_4 \cdot N^1(\vdots N) \cdot CN \cdot AgCN$, wird in wss. Lsg. aus dem Diazoniumbromid wie oben gewonnen; in festem Zustande, wenn man in alkoh. Lsg. arbeitet und dann mit Ä. fällt. Krystallinisches, farbloses Pulver, explodiert bei 119—120°; in W. zll., reagiert neutral, kuppelt intensiv, wird durch Essigs. unter AgCN-Abscheidung und durch Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2529 bis 2548. 8/11. [20/10.] Würzburg. Univ.-Lab.) Rassow.

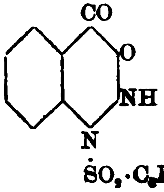
A. Hantzsch und **R. Glogauer**, *Über Additionsprodukte von Azo- und Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure.* Während beim Hinzugeben von Benzolsulfins. zu Diazoniumchloriden und Diazocyaniden Diazosulfone entstehen, erhält man, wenn

man umgekehrt verfährt und die Diazolsg. zu überschüssiger, alkoh. Sulfinsäurelsg. hinzugiebt, farblose Additionsprodukte. Hierzu gehört das von HANTZSCH und SINGER beschriebene Prod. aus o-Diazobenzoës. und Diazosulfins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 312; C. **97**. I. 549). Analoge Prodd. geben die Diazocarbamide, $R \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, die Diazoimidoäther, $R \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot OC_2H_5$, die Diazoimidocyanide, $R \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot CN$, die Diazosulfone, $R \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, das Diazoamidobenzol u. das Azobenzol. Reaktionsunfähig sind die säureempfindlichen Azokörper (Diazotate, Diazosulfonate und Diazoäther); schwieriger reagieren die Diazoamidobenzole, auch Oxy- u. Amidoazobenzol gaben keine wohldefinierten Derivate. Die Additionsprodd., $R_1N : N \cdot R_{11} + C_6H_5SO_2H$, sind in W. unl., in organischen Mitteln außer Aceton und Essigester meist wl., sehr beständig, werden von SS. schwer angegriffen, zerfallen aber durch Alkalien in die Komponenten. Die Vff. sehen die Verbb. wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Hydrazoverbindungen als *Phenylsulfonhydrazokörper*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_I}{H}\!>\!N \cdot N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R_{II}}{SO_2C_6H_5}$, an; während sie aus fast allen echten Azokörpern u. den azoähnlichen Diazokörpern erhalten wurden, entstehen sie nicht aus ringförmigen Azoverbb. (z. B. Diazoessigester) und nicht aus Diazoniumsalzen, welche die gänzlich verschiedenen Diazosulfone liefern. Die B. der Phenylsulfonhydrazoverbb. kann als Rk. auf die Azogruppe $R \cdot N : N \cdot$ dienen. Die Syn- u. Antidiazokörper liefern dieselben Additionsprodd. Da sich aber manche Syndiazokörper (z. B. 2,6-Dibrombenzolsyndiazocyanid) unter den gegebenen Bedingungen überhaupt nicht in Antiverbb. umlagern, so mufs die Addition der Benzolsulfins. direkt an die normalen (Syn-) Cyanide erfolgen:

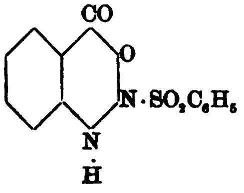
$$\begin{matrix} R-N \\ CN \cdot \dot{N} \end{matrix} + \begin{matrix} SO_2 \cdot C_6H_5 \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} R-N-SO_2 \cdot C_6H_5 \\ CN \cdot N-H \end{matrix}.$$

Mit der Diazoniumformel $\begin{matrix} R-N-CN \\ \vdots \\ N \end{matrix}$ für die normalen Cyanide läfst sich diese Rk. nicht vereinigen, ist daher ein Beweis dagegen und für die Strukturidentität der normalen u. Isocyanide. Da bei der Addition an die Syn- u. Anticyanide identische Prodd. entstehen und durch Rückspaltung mit Alkalien immer nur Anticyanide gebildet werden (Darstellungsmethode für sonst schwer gewinnbare Anticyanide), mufs durch Aufspaltung der Doppelbindung die Fähigkeit des Stickstoffs zur B. stereoisomerer Derivate verloren gehen. — Das Additionsprod. aus Benzol-

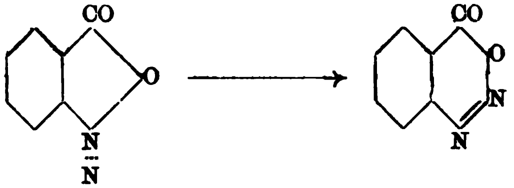
I.



II.



III. IV.



sulfins. und Diazobenzoës. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 312; C. **97**. I. 549) hat demnach die Konstitution I. oder II.; bei der Entstehung lagert sich das ursprüngliche Diazoniumanhydrid (III.) in Diazoanhydrid (IV.) um.

Zur Darst. der meisten Phenylsulfonhydrazoverbb. trägt man die Azo-, bezw. Diazoverbb. in alkoh. Lsg. in eine solche von überschüssiger Benzolsulfins. ein, bis die Lsg. fast farblos ist; dann fällt man mit W. und reinigt durch Lösen in Essigester oder Aceton und Fällen mit Lg. — *Phenylsulfonhydrazobenzol (Benzolsulfinsäureazobenzol)*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(SO_2C_6H_5) \cdot C_6H_5$; entsteht etwas schwierig. Lange, weifse, seidenglänzende Nadeln; F. 107°; wl. in Ä., A., Chlf., swl. in Lg., ll. in Aceton, Essigester und Eg. Wird in der Kälte durch W. nicht verändert; in der Wärme wird es durch W., Alkalien und SS. langsam, momentan durch Natriummethylat oder durch NH_3 in Chlf. in die Komponenten gespalten. — *Phenylsulfonhydrazo-p-chlorbenzolcyanid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$, aus p-Chlorbenzoldiazocyanid (Syn- und Antiform) schon unter 0° gebildet; weifse Nadeln, zers. sich bei 131°; ll. in A., Ä., Essigester u. Aceton, wl. in Chlf., swl. in Bzl., kl. in Lg. Liefert beim Übergiefsen mit verd. Alkalien das Antidiazocyanid, F. 106°. — *Phenylsulfonhydrazo-p-brombenzolcyanid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$, entsteht in gleicher Weise und reagiert ebenso; zers. sich bei 127°. — Das aufserordentlich leicht zersetzliche *2,6-Dibrombenzoldiazocyanid* giebt mit Benzolsulfins. ein beständiges Additionsprod., F. 168°, welches mit Kali eine farbige, sehr beständige Substanz, F. 168°, wahrscheinlich eine Antidiazoverb. liefert. — *Tribrombenzoldiazocyanidbenzolsulfinsäure*, $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N(SO_2C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$, entsteht leicht aus dem Syn- u. Anticyanid; farblos, Zersetzungspunkt 162°. Wird durch verd. Alkali in der Kälte zu dem sonst nur schwer gewinnbaren Tribrombenzolantidiazocyanid, F. 147°, gespalten.

p-Brombenzoldiazocarbamidbenzolsulfinsäure, $Br \cdot C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, farblos, F. 151°; gegen wss. Alkalien beständig. Analog ist die *Chlorbenzoldiazoimidoätherbenzolsulfinsäure*, F. 138°. Etwas schwieriger reagiert *Benzoldiazophenylsulfon*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, noch weniger glatt das *Brombenzoldiazoimidocyanid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot CN$; sein Additionsprod. hat den F. 118°, farblose Nädelchen, färben sich mit Alkalien blauschwarz. Nicht oder nicht glatt reagieren die stereoisomeren *Nitrobenzoldiazocyanide*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CN$.

o-Diazobenzoë-p-toluolsulfinsäure, $C_6H_4 \lt \begin{matrix} N(SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot NH \\ CO \text{———————} \dot{O} \end{matrix}$, wird wie das benzolsulfinsaure Anlagerungsprod. (s. oben) gewonnen; Zersetzungspunkt 160°. Alkalien zerlegen unter Stickstoffentw. in Salicyls. und p-Toluolsulfins. — *o-Diazobenzoë-p-brombenzolsulfinsäure* entsteht nur schwierig; farblos, F. 181°; giebt mit konz. Natron ein sehr unbeständiges, gelbes Salz. Die *p-Brombenzolsulfinsäure* gewinnt man glatter, wenn man das Zinksalz (vergl. Otto, Liebig's Ann. **145**. 11) nicht erst in das Natriumsalz verwandelt, sondern die S. nach vorsichtigem Ansäuern direkt in Ä. aufnimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2548—59. 8/11. [2/10.] Würzburg. Univ.-Lab.)

Rassow.

F. J. Pond und **F. T. Beers**, *Derivate des Eugenols.* Wallach und Pond (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2714; C. **95**. II. 1153) fanden, dafs einige Propenylverbb. Dibromide liefern, die beim Behandeln mit Na-Alkoholat Ketone der Formel $R—CO—CH_2—CH_3$ ergeben, während die Br-Prodd. der entsprechenden Allylverbb. bei gleicher Behandlung keine Ketone liefern, sondern in die Ausgangsmaterialien zurückverwandelt werden. Bei den Propenylverbb. verläuft die Rk. wie folgt (Beispiel: Anethol):

I.

$$C_6H_4 \lt \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix} + NaOCH_3 - HBr + NaBr +$$

$$C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{C(OCH_3)=CH-CH_3}$$

II.

$$C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{C(OCH_3)_2=CH-CH_3} + H_2O = CH_3OH - C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{C(OH)=CH-CH_3}$$

III.

$$C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{C(OH)=CH-CH_3} = C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{CO-CH_2-CH_3}.$$

Eugenol als typischer Vertreter der Allylreihe gab ein fl. Dibromid, das bei Einw. von Na-Alkoholat keinen charakteristischen Körper lieferte. Safrol reagierte fast ebenso, während Anethol-, Isosafrol- u. Isoäthyleugenoldibromid wohl definierte Ketone ergaben. Die Verss. wurden auf Isoeugenolester ausgedehnt. — 1. *Benzyl-*

I. $C_6H_3(OCH_3)(OCH_2 \cdot C_6H_5)(CH_2-CH=CH_2)$

II. $C_6H_3(OCH_3)(OCH_2-C_6H_5)(CH=CH-CH_3)$

III. $C_6H_3(OCH_3)(OCH_2-C_6H_5)(CHBr-CHBr-CH_3)$

eugenol (I.), aus Eugenol-K und Benzylchlorid, dunkles Öl, D. > 1, Kp. 235° (unter Zers.), zers. auch bei Vakuumdestillation. — 2. *Isobenzyleugenol* (II.) aus der vorigen Verb. nach dem Verf. von EYKMAN und ANGELI, lange feine Nadeln aus A., F. 48°. — 3. *Isobenzyleugenoldibromid* (III.), weiße Nadeln, F. 122°, ll. in A., swl. in Ä. —

IV. $C_6H_3(OCH_3)(OCH_2-C_6H_5)(CO-CH_2-CH_3)$

V. $C_6H_3(OCH_3)(OCH_2-C_6H_5)(C(NOH)-CH_2-CH_3)$

4. *Keton* (IV.), aus Isobenzyleugenoldibromid und Na-Methylat, weiße Nadeln, F. 93°. — 5. *Oxim* (V.), weiße Nadeln, F. 118,5°. — Die CO-Gruppe besetzt im Keton die α-Stellung: $R \cdot CO-CH_2-CH_3$, da beim Behandeln mit konz. sowohl das Keton wie das Oxim Propions. und nicht Essigs. liefern. — Isobenzyleugenol verhält sich also analog den Isoäthyleugenol. Weitere Verss. über Eugenolessigs., Isoeugenolessigs., Apiol u. Isoapiol sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 825—31. [29/6.] Pennsylvania. State College.) HEFELMANN.

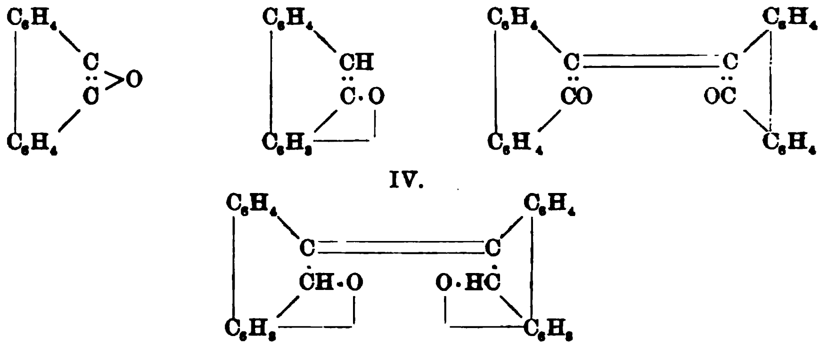
E. Vongerichten, *Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins.* Die Spaltung des Morphins, $C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$, und seiner Derivate in C-arme, N-haltige u. in C-reiche, N-freie Substanzen ist bis jetzt auf zwei Wegen gelungen: Durch Einw. von HCl (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1147; C. **94**. I. 1057) oder Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 794) auf die Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns, bezw. auf Methylmorphimethin, wobei Phenanthrenderivate und Oxäthylamine, oder durch Einw. von Hitze oder Alkalien auf die Ammoniumbasen der Morphingruppe, wobei neben Trialkylaminen wiederum Abkömmlinge des Phenanthrens erhalten wurden (H. SCHRÖTTER, Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1487; C. **82**. 724). So wurde z. B. das Methylmorphimethin mit Hilfe von Essigsäureanhydrid wie folgt gespalten:

$$\underset{\text{Methylmorphimethin}}{CH_3O \cdot C_{14}H_8(OH) \cdot OC_2H_4 \cdot N(CH_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} =$$

$$\underset{\text{Methyldioxyphenanthren}}{CH_3O \cdot C_{14}H_8 \cdot OH} + \underset{\text{Dimethyloxäthylamin}}{HO \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O.}$$

Für das dem Methyläther, $CH_3O\cdot C_{14}H_8\cdot OH$, zu Grunde liegende Dioxyphenanthren schlägt Vf. den Namen *„Morphol"*, für das um 2H-Atome ärmere Phenol, $C_{14}H_7O\cdot OH$ (s. u.) die Bezeichnung *„Morphenol"* vor. — Der *Morphenolmethyläther*, $C_{14}H_7O\cdot OCH_3$, wurde bei der Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxydes schon erhalten (Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 67; C. **96**. I. 556). — *Brommorphenolmethyläther*, $C_{14}H_6BrO\cdot OCH_3$, läſst sich durch Einw. von konz. NaOH auf Bromethylmorphimethinmethylhydroxyd in einer Ausbeute von 10% darstellen. Nadeln aus A.; F. 123°; die nahezu farblose Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert beim Erwärmen blau; Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 175° nicht ein; CrO_3 + Eg. liefern eine *Verbindung* $C_{15}H_9BrO_3$, und, neben anderen Prodd., nur äuſserst geringe

I. II. III. IV.



Mengen einer Substanz, die sich gegen o-Toluylendiamin wie ein Phenanthrenchinon verhielt. — Die dem Brommorphenolmethyläther isomere Verb. $C_{15}H_9BrO_2$, der wahrscheinlich die doppelte Formel zukommt (vergl. u.) krystallisiert aus Nitrobenzol oder Chinolin in glänzenden rotbraunen Nadeln vom F. oberhalb 315°; unl. in NaOH; swl. in organischen Solvenizen; die Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Erwärmen grün, dann tiefblau und schlieſslich violett. — Beim Erhitzen des Brommorphenolmethyläthers mit konz. HJ in Eg.-Lsg. auf 140—150° wird *Morphenol*, $C_{14}H_7O\cdot OH$ erhalten. Nadeln aus A. oder Ä.; F. 135°; giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Färbung u. kuppelt auch nicht mit diazotierter Naphtion- oder Sulfanils.; die gelbe Lsg. in NaOH fluoresziert himmelblau. — *Morphenolacetat*, $C_{14}H_7O\cdot O_2C\cdot CH_3$. Nadeln aus A. und Eg.; F. 133—134°; unl. in k. NaOH; die Lsg. des Acetats, wie auch des Phenols selbst, in konz. Schwefels. ist gelb mit grüner, beim Erwärmen blauer Fluoreszenz; hierbei bildet sich eine Sulfosäure, deren Na-Salz in wss. Lsg. himmelblau fluoresziert.

Die Konstitution des dem Morphenol zu Grunde liegenden Komplexes läſst in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Substanz [glatte Bild. von Phenanthren bei der Destillation über Zn-Staub (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1484; C. **82**. 124), Verhalten bei der Oxydation, Indifferenz seiner Äther gegen Hydroxylamin u. Phenylhydrazin], am besten durch die Formeln I. oder II. ausdrücken. Die durch Einw. von CrO_3 + Eg. erhaltene Verb. $(C_{15}H_9BrO_2)_2$ (?) wäre dann dementsprechend von den Kernen III. oder IV. abzuleiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2439—44. 8/10.].)

Stelzner.

Otto Fischer, *Über Harmin und Harmalin.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 400; **22**. 637; C. **89**. I. 589.) Die vorliegende Arbeit bringt den Nachweis, daſs die aus dem Samen von Peganum harmala stammenden Alkaloide sekundäre Basen sind, während Vf. sie früher für tertiäre hielt. *Harmalin*, $C_{13}H_{14}N_2O$, und *Harmin*, $C_{13}H_{12}N_2O$, sind optisch inaktiv; die Oxydation der ersteren Base zur letz-

teren wird am vorteilhaftesten mit $KMnO_4$ in stark verd., schwefelsaurer Lsg. ausgeführt. — Harmin addiert CH_3J zu in Nadeln krystallisierendem, jodwasserstoffs. *Methylharmin*, aus welchem die freie Base, $C_{12}H_{11}(CH_3)N_2O$, durch KOH abzuscheiden ist. Schwach gelbliche Nadeln aus sd. W. oder Bzl., F. 209°; ll. in A.; swl. in Ä.; die verd. alkoh. Lsg. fluoresziert gelblichgrün; die gelbe, grün fluoreszierende Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Erhitzen rot, dann violett. — Chlorhydrat, in W. wl. Nadeln. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}N_2O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4 + 2H_2O$, fleischfarbener Nd.; in W. swl. — Durch Erhitzen von Methylharmin mit $CH_3J + CH_3\cdot OH$ unter Druck gewinnt man *Dimethylharminjodid*, $C_{14}H_{14}N_2O\cdot CH_3J$, büschelförmige Nadeln aus W., deren Lsg. in konz. Schwefels. stark grün fluoresziert u. beim Erwärmen J abscheidet. Die Verb. ist eine quarternäre Base; beständig gegen KOH, liefert sie beim Kochen mit $AgNO_3$ ein Nitrat, $C_{15}H_{17}N_2O\cdot NO_3$, Nadeln, deren wss. Lsg. schön himmelblau fluoresziert. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{17}N_2O\cdot Cl)_2PtCl_4$, und Au-Salz, $C_{15}H_{17}N_2OCl\cdot AuCl_3$, bilden gelbe, in W. wl. Nadeln. — *Acetylharmalin*, $C_{13}H_{13}N_2O\cdot COCH_3$, wird erhalten, wenn man feingepulvertes Harmalin in mit Na-Acetat versetztem Essigsäureanhydrid durch Schütteln auflöst und dann noch einige Minuten auf 60° erwärmt. Nädelchen aus wenig A., F. 204—205°; die alkoh. Lsg. wird durch verd. HCl gelb, dann braunrot u. beim Erhitzen grün gefärbt; die orangerote Lsg. in konz. Salz- oder Schwefels. wird beim Kochen farblos. — *Methylharmalin*, $C_{13}H_{13}(CH_3)N_2O$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 405), wird aus abs. Ä. in lichtempfindlichen Kryställchen gewonnen, welche bei 162° unter teilweiser Zers. schm.; ll. in A., $CHCl_3$, Holzgeist; schwerer in Ä., Bzl.; wl. in Lg., W. — Die Salze sind gelb. — Die auch gegen schmelzendes Alkali sehr beständige Substanz addiert in Holzgeistlsg. beim Erhitzen unter Druck CH_3J zu einer krystallin. M. — *Dihydroharmalin (Tetrahydroharmin)*, $C_{13}H_{16}N_2O$, wird vorteilhafter, als nach dem Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 638 (C. **89**. I. 589) gegebenen Verf. durch Reduktion von Harmalin mit Na in sd. Amylalkohol gewonnen; seine grünlichgelbe Lsg. in konz. Schwefels. wird beim Erhitzen schmutzigbraun; die Lsg. in kochender Salzs. färbt einen Fichtenspahn schön grün. — *Acetyldihydroharmalin*, $C_{13}H_{15}N_2O\cdot COCH_3$, durch gelindes Erwärmen der Base mit der 10—12-fachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Nadeln aus A. + Bzl., F. 239°; die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensiv grün. — *Benzoylhydroharmalin*, $C_{13}H_{15}N_2O\cdot COC_6H_5$, Krystallwarzen oder Krusten aus $CH_3\cdot OH$, F. 158—159°. — Die weitergehende Reduktion des Harmalins, bez. seiner Dihydroverb. mit rauch. HJ + P zu bewirken, gelang nicht; auch bei 280—300° wurden nur Spuren eines mit Wasserdampf flüchtigen, sehr unangenehm schierlingsartig riechenden Körpers erhalten. — *Harminsäure*, $C_{10}H_8N_2O_4$, wird aus Harminderivaten am besten durch Oxydation mit CrO_3 + Eg. oder einem Gemisch von 2 Tln. konz. Salpeters. + 1 Tl. W. gewonnen. Wird von 1 Mol. Alkali neutralisiert; giebt, mit Resorcin und konz. Schwefels. erwärmt, eine grüngelbe M., die in alkal. oder ammoniakal. Lsg. stark grüngelb fluoresziert. In verdd. Lsgg. zeigt Harmins. keine Fluoreszenz, wohl aber in konz. Schwefels. eine schön blauviolette. — *Methylharminsäure*, $C_{10}H_7(CH_3)N_2O_4$, läfst sich durch Oxydation von Methylharmin mit CrO_3 + Essigs. oder durch Methylieren von Harmins. darstellen. Kurze Prismen aus W.; färbt sich bei 260° braun, bei 280° schwarz; zl. in sd. W., weniger in A., Ä.; ll. in SS., auch Eg.; die verd. alkoh.-ammoniakal. Lsg. fluoresziert blau. — *Äthylharminsäure*, $C_{10}H_7(C_2H_5)N_2O$, sternförmig gruppierte Nadeln; verkohlt bei 280°. — *Apoharmin*, $C_8H_8N_2$, durch Abspaltung von 2 Mol. CO_2 aus Harmins. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 404) erhalten, F. 186°; die Lsgg. in Bzl. oder A. fluoreszieren nur sehr schwach. — Pikrat, $C_8H_8N_2\cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe, meist konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 247°. — Chromat, gelbe, an der Luft sich braun färbende Nadeln. — Beim Kochen von Apoharmin mit konz. Salpeters. entsteht eine *Nitroverbindung*, $C_8H_7(NO_2)N_2$, Nadeln aus viel Holzgeist; färbt sich gegen 240° dunkel und schm. unter Zers. bei 270°; ll. in SS. und

Alkalien. — *Methylapoharmin*, $C_8H_7(CH_3)N_2$. Das Jodhydrat, $C_9H_{11}N_2J$ (Nadeln aus W.), bildet sich leicht beim Erwärmen methylalkoh. Lsgg. von Apoharmin mit CH_3J; die freie Base scheidet sich aus Bzl. + etwas Lg. in Nadeln vom F. 77—78° ab, deren Lsgg. in Bzl. oder Ä. schön bläulich fluoreszieren. — Pt-Salz, $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Prismen aus h. W. oder verd. A.; zers. zwischen 240—260°. — Die energische Oxydation von Apoharmin oder des aus diesem durch Einw. von konz. HCl am glattesten bei 150—160° entstehenden *Harmols*, $C_{12}H_{10}N_2O$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 402), mit $KMnO_4$ in verd. schwefels. Lsg. ergab hauptsächlich Oxals. und NH_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2481—89. 8/11. [25/10.] Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

T. H. Norton u. **H. E. Newman**, *Über eine lösliche Verbindung des Hydrastins mit Monocalciumphosphat.* Bisher existierten nur wenige, ll. Verbb. des Hydrastins. Durch 80-stündiges Zusammenreiben von konz. $H_4CaP_2O_8$-Lsg. mit Hydrastin wurde eine harzartige M. erhalten, die nach dem Trocknen in vacuo bei 105° bei 126 bis 128° schm. und ll. war in W., sowie in k. und sd. A. Das amorphe Salz entspricht der Formel $2Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 3C_{21}H_{21}NO_6$. Durch kürzere Wechselwirkung werden hydrastinärmere Prodd. von wechselnder Zus. erhalten. Nur in dem kryst. *Pikrat*, $[C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{21}H_{21}NO_6]$, wurde eine Verb. von gleichen Molekülen entdeckt, das amorphe Sulfat und Chlorid enthalten 2 Äqu. S. auf 1 Mol. Hydrastin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 838—40. Okt. [27/8.] Cincinnati. Univ.) Hefelmann.

Gerber, *Neue Untersuchungen über die ätherischen Öle u. über die natürlichen und künstlichen Riechstoffe.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit (Mon. scient. [4]. **10**. 5—18; C. **96**. I. 559) bespricht Vf. die seit jener Zeit veröffentlichten Arbeiten über äth. Öle und Riechstoffe. In der Einleitung erwähnt er eine in der Arbeit von Dupont u. Charabot (Agenda du chimiste **1897**. 555) enthaltene Bemerkung, dafs man in Deutschland bei der Unters. und Beurteilung der äth. Öle längst die empirischen Methoden verlassen und zu wissenschaftlich begründeten, chemischen Untersuchungsmethoden übergegangen ist. Vf. sieht in diesen Bestrebungen eine Gefahr für die französische Industrie und empfiehlt seinen Landsleuten, die gleichen Wege zu beschreiten. Ähnliche Betrachtungen enthält die Arbeit von Haller (Bulletin de la société d'encouragement **1897**. Januar- und Märzheft). Vf. bespricht alsdann das Verhältnis der synthetisch dargestellten Riechstoffe zu den natürlichen.

Klassifizierung der ätherischen Öle. Die erwähnte Arbeit von Dupont und Charabot enthält einen Vers. zur Klassifizierung der äth. Öle nach der chemischen Funktion ihrer Hauptbestandteile in folgender Weise:

I. Gruppe: Terpenalkohole u. deren Ester. Hauptbestandteile: Borneol, Linalool, Geraniol, Citronellol, Menthol, Sesquiterpenalkohole. — II. Gruppe: Aldehyde. Hauptbestandteile: Benzaldehyd. Cuminaldehyd, Zimmtaldehyd, Citral, Citronellal. — III. Gruppe: Ketone. Hauptbestandteile: Methylnonylketon, Iron, Carvon, Fenchon, Pulegon, Thujon. — IV. Gruppe: Phenole u. Phenolderivate. Hauptbestandteile: Thymol, Carvakrol, Eugenol, Betelphenol, Anethol, Estdragol, Safrol, Apiol. — V. Gruppe: Eucalyptol u. Campher. Hauptbestandteil: Cineol (Eucalyptol), Campher. — VI. Gruppe: Terpene und Sesquiterpene. Hauptbestandteile: Pinen, Dipenten, Limonen, Cadinen, Phellandren, Humulen. — VII. Gruppe: Ester der Fettalkohole. Hauptbestandteile: Oktylacetat, Oktylbutyrat, Salicylsäuremethylester. — VIII. Gruppe: Schwefelverbb. Hauptbestandteile: Senföle u. analoge Verbb. — IX. Gruppe: Unbekannte Bestandteile.

Verfasser teilt dann mit, welche Sammelwerke über den vorliegenden Gegenstand im Laufe der letzten $1^1/_2$ Jahre erschienen sind. Es sind das folgende Werke: 1. Ein Artikel „essences" von Haller, Held und Naudin im Dictionaire de Wurtz. — 2. Heusler: Die Terpene (vergl. C. **96**. I. 1119). — 3. Dupont und Charabot:

L'examen et l'estimation des huiles essentielles; Agenda du chimiste **1897**. — 4. HALLER: Revue des progrès accomplis dans l'industrie des essences et des parfums; Bulletin de la société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale. **1897**. Januar- und Märznummer. — 5. JACQUES PASSY: L'industrie des parfums: Revue scientifique **1897**. Nr. vom 8. und 15. Mai. — 6. Berichte von SCHIMMEL & Co. in Leipzig. — Im Anhang dieser ersten Arbeit teilt Vf. eine französische Übersetzung der von der Firma SCHIMMEL & Co. aufgestellten Liste der hauptsächlichsten äth. Öle mit, welche aufser dem Namen der Öle und der Stammpflanzen Angaben über Ausbeute, D., Drehungsvermögen u. Bestandteile der verschiedenen äth. Öle enthält. (Diese Tabelle befindet sich auch in dem erwähnten Werk von HEUSLER. D. Ref.)

Der zweite Teil der Arbeit enthält eine Besprechung der Unterss., welche über die verschiedenen Öle und deren Bestandteile gemacht worden sind. Im Folgenden sind diese Arbeiten, über welche bereits früher berichtet wurde, zusammengestellt: 1. *Anisöl:* BOUCHARDAT und TARDY, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 198. 624; C. **96**. I. 559. 861; WALLACH und POND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2714; C. **95**. II. 1153; HELL u. v. GÜNTHERT, J. pr. Chem. **52**. 193; C. **95**. II. 816; MOUREU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1021; C. **96**. II. 378; MOUREU u. CHAUVOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 404; C. **97**. I. 639; DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 563; C. **97**. I. 804; GRIMAUX, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 778; C. **96**. II. 290 Im Anhang werden Verfälschungen von Anisöl mit Fenchelöl besprochen. — 2. *Basilicumöl:* DUPONT und GUERLAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 300; C. **97**. I. 552; BERTRAM und WALBAUM, Arch. der Pharm. **235**. 176; C. **97**. I. 1233. — 3. *Bergamottöl:* Bericht von SCHIMMEL & Co. vom April 1896. — 4. *Citronenöl:* HENRY GARNETT, Chemist and Drugist **1896**. 599; SCHIMMEL & Co., Oktoberbericht 1896; C. **96**. II. 977; SOLDAINI und BERTE, C. **97**. I. 336. 772. — 5. *Citronellöl:* UMNEY, Chemist and Drugist **1896**. 356, schlägt eine Bestimmung des Geraniolgehaltes vor, welche mehr als 60% betragen soll. Vf. hält diese Anforderung für zu hoch. — 6. *Kümmelöl:* KREMERS und SCHREINER, Pharm. Review **14**. 4; C. **97**. II. 146; BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 3. 30; C. **96**. I. 544. 547; WALLACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2703; C. **95**. II. 1158; KREMERS, Amer. Chem. J. **17**. 692; C. **96**. I. 40. — 7. *Geraniumöl:* ERDMANN und HUTH, J. pr. Chem. **53**. 42; C. **96**. I. 312. 491; HESSE, J. pr. Chem. **53**. 238; C. **96**. I. 811; BARBIER u. BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 529; C. **96**. I. 810; BERTRAM und GILDEMEISTER, J. pr. Chem. **53**. 225; C. **96**. I. 810; H. ERDMANN, J. pr. Chem. **56**. 1; C. **97**. II. 706. Anschliefsend teilt Vf. nach den Angaben von SCHIMMEL & Co. mit, in welchen Ölen bisher Geraniol nachgewiesen wurde. — *Indisches Geraniumöl (Palmarosaöl):* GILDEMEISTER und STEPHAN, Arch. der Pharm. **234**. 321; C. **96**. II. 356. (Mon. scient. [4] **11**. 705—30. Oktober. 787—97. [November].) HESSE.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Über die aromatischen Bestandteile des Sellerieöles.* (Gaz. chim. ital. **27**. II. 375—86. — C. **97**. II. 318.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. v. Moraczewski, *Über die Enzyme.* Vf. ging von der Annahme aus, dafs bei der Enzymwirkung das Calcium eine wichtige Rolle spielt. In allen Enzymen ist Calcium aufgefunden worden, und zwischen Kalksalzen u. Enzymen besteht eine gewisse Ähnlichkeit. Es wurde der Einflufs löslicher Kalksalze auf die Wirkung der Enzyme: Emulsin, Steapsin, Ptyalin, Diastase, Trypsin, Pepsin, Invertin u. Lab geprüft. Es ergab sich, dafs keines der kalkfällenden Mittel als solches die Enzymwirkung aufhebt, wenn sie auch in einzelnen Fällen hemmend wirken. Auch ein Überschufs von Kalksalzen wirkt unter Umständen hemmend, so bei der Diastase.

Hier hemmte ein Zusatz von Seifenlösung infolge der großen Empfindlichkeit der Diastase gegen Alkalien. Ein Zusatz von Chlorcalcium jedoch hob die Seifenwirkung nicht auf, sondern wirkte schädlich. — Vf. hält an seiner Meinung, daſs die Enzymwirkung mit den Kalksalzen in Beziehung stehe, fest, obgleich der Beweis hierfür noch aussteht. (PFLÜGER's Arch. **69**. 32—75. 9/11. Zürich. Chem. Lab. d. med. Klin. von EICHHORST.) SIEGFRIED.

A. Stavenhagen, *Zur Kenntnis der Gärungserscheinungen.* BUCHNER's bekannte Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 117 u. 1110; C. **97**. II. 46) veranlaſsten Vf., das Verf. desselben bei seinen Arbeiten über die Zers. von Pflanzenalkaloïden durch Bakterien, Sproſs- u. Schimmelpilze zu benutzen. Bedenklich erschien Vf. die Thatsache, daſs der von BUCHNER zu den Gärungsverss. benutzte Hefepreſssaft auf Peptongelatine sich niemals steril erwies, sondern in 1 ccm etwa 50—100 Keime enthielt. Vf. verwandte nun, um den Hefepreſssaft möglichst vollkommen steril zu erhalten, nach KITASATO's Vorgang eine poröse Porzellankerze, wie beim Filter nach CHAMBERLAND. Mit dem so erhaltenen Hefepreſssaft, der sich bei der bakteriologischen Unters. auf Würze- und Nährgelatine als vollständig steril erwies, gelang es nicht, in steriler Rohrzuckerlsg. irgend welche Gärungserscheinungen hervorzurufen. Vf. hält dafür, daſs der Beweis für eine Gärung ohne lebende Hefezellen nicht eher möglich ist, als bis bei diesen Verss. die Mitwirkung irgend welcher Mikroorganismen vollständig ausgeschlossen ist. Die Ausschaltung dieser Nebenwirkungen ist bei dem eigenartigen Charakter der hier in Frage kommenden Mikroorganismen sicherlich keine einfache Aufgabe; die Intensität der Gärungserscheinungen, speziell der Kohlensäureentw., kann aber niemals als Maſs der Beurteilung für die Nichtmitwirkung der neben dem Hefeenzym im Preſssaft vorkommenden Mikroorganismen angenommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2422—23. 8/11. [14/10.] Charlottenburg.) HAEFCKE.

A. Wróblewski, *Über die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten.* Diastaselösung giebt mit Jodquecksilberjodkalium u. verd. Salzs. einen voluminösen Nd. Aus diesem Nd. erhielt Vf. nach Entfernung des Hg und J Lsgg., welche diastatisch wirkten und Proteïnreaktionen gaben, doch läſst sich die wirksame Substanz nicht isolieren. Das Filtrat besaſs keine diastatische Wirkung, im Nd. befindet sich also die gesamte wirksame Substanz. A. fällt ein dextrinartiges Kohlehydrat, welches durch Inversion Arabinose giebt, also ein *Araban* ist. Die wirksame Substanz läſst sich durch Kochen mit verd. Schwefels. abscheiden. Sie ist ihren Rkk. und Spaltungsprodd. nach ein Proteïnstoff. Vf. folgert aus seinen Resultaten: Enzyme sind den Eiweiſsstoffen ähnlich, gehören zur Klasse der albuminoïden Substanzen, und zwar als eine besondere Unterklasse. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **30**. 2289—95. 25/10. [1/10.] Zürich. Labor. von Prof. Dr. ERNST SCHULZE.) POSNER.

E. A. de Schweinitz u. **Marion Dorset**, *Einige Produkte des Tuberkelbacillus.* Aus Tuberkelbacillenkulturen in der SCHWEINITZ'schen Nährfl., welche KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, Asparagin und Glycerin enthält, isolierten Vff. eine kryst. S. der Formel $C_7H_{10}O_4$, welche der Terakons. zukommt, nadelförmige oder prismatische Krystalle, F. 161—164°, ll. in Ä., A. u. W.; giebt nicht die Biuretrk., liefert optisch inaktive Lsgg., keine Ndd. mit $AgNO_3$, $PtCl_4$ oder $Ba(OH)_2$. Aus Nährbouillonkulturen lieſs sich die S. nicht isolieren, auch nicht aus solchen, die mit der S. vorher geimpft waren. Dem Körper kommt eine antitoxische Wirkung zu; denn durch eine Injektion von 2 mg blieben tuberkulöse Versuchstiere mehrere Wochen länger am Leben. Immerhin ist die baktericide Wirkung schwach. Bemerkenswert ist die temperaturherabsetzende Wirkung der S. Vff. versuchten nun weiterhin, das fieber-

erregende Prinzip der Tuberkelbacillenkulturen zu isolieren. Obige Krystalle wurden immer in der Kulturfl. entdeckt, nur Spuren davon in den Keimen selbst, die sich in dem Nährmedium entwickelt hatten. Die Keime wurden k. abfiltriert, erst mit k. W., dann mit h. W. extrahiert. Das Heifswasserextrakt enthielt ein Albuminoid, das die Tuberkulinrk. bei tuberkulösen Meerschweinchen bei wiederholten Injektionen lieferte. So bereitetes Tuberkulin gab vier- bis fünfmal hintereinander Rk., während gewöhnliches Tuberkulin schon beim zweiten Male versagt. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs mit der Entfernung des Fieber herabsetzenden Prinzips bis zu einem gewissen Mafse, oder vielleicht bis zum völligen Verschwinden, die Immunität gegenüber dem fiebererregenden Prinzip viel langsamer erworben wird. Vff. arbeiteten absichtlich mit durch das Kultivieren abgeschwächten Bacillen, und dennoch gelang es, daraus ein stark Fieber erregendes, Fieber abschwächendes und wahrscheinlich auch heilwirkendes Mittel zu erzeugen. Die von Vff. isolierte, oben beschriebene S. möchten sie *Tuberkulinsäure* nennen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 782—85. Okt. [17/6.] Washington. D. C. Biochemic Labor.) HEFELMANN.

Orla Jensen, *Die wichtigsten bakteriologischen und chemischen Erfahrungen über den Reifungsprozefs des Käses, nebst einem neuen Versuch auf diesem Gebiet.* Vf. beleuchtet die Entw. der Frage in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. Der Reifungsprozefs des Käses ist dadurch charakterisiert, dafs der Käsestoff durch das dem Trypsin sehr ähnliche Enzym, die Casease, teilweise peptonisiert und l. gemacht wird. Die bei der Käsegärung typischen Mikroorganismen haben eine mehr indirekte Wirkung, und die Käsegärung selbst ist demnach mehr eine unechte wie eine echte Gärung. — Der Umfang der Zers. ist nach BONDZYNSKI direkt proportional dem Wassergehalt des Käses. V. STORCH behauptet, dafs W. und Fett innerhalb gewisser Grenzen sich im Käse ersetzen können, denn der höhere Wassergehalt bedingt direkt die B. der schmierigen l. Eiweifszersetzungsprodd., wovon der scheinbar fettigere Charakter des Käses ebensoviel wie vom Fettgehalt selbst abhängt. Vf. suchte in besonderen Verss. die Gärung des Käses durch Zusatz von Trypsin (aus den Bauchspeicheldrüsen der gewöhnlichen Schlachthaustiere erhalten) zu fördern. Die Verss. im Kleinen ergeben trotz ungünstiger Trocknungsverhältnisse, dafs in den mit Pankreassaft versetzten Käsen fast 50% mehr l. N war als in den ohne Trypsinferment. Verss. im gröfseren Mafsstabe ergaben, dafs zunächst dem Aussehen nach die mit Pankreassaft versetzten einen wesentlich fettigeren Eindruck machten als die anderen. Analytisch wurde festgestellt, dafs der Zusatz von Pankreassaft die Peptonisierung herbeigeführt hatte, und zwar um so mehr, je gröfser der Zusatz war. Namentlich wurde die Menge von l. Proteïnstoffen vergröfsert, während die Ammoniakmenge sogar etwas verkleinert wurde. — Eine besondere Tabelle erläutert die prozentische Zus. der kochsalz- und fettfreien Trockensubstanz der Versuchskäse. In dem mit Ä. extrahierten Material finden sich noch l. Fettss. die offenbar an NH_3 oder sonst wie gebunden sind. Das unl. NH_3 ist als $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ vorhanden. Die l. Proteïnkörper bestehen zum Teil aus Pepton. Die ammoniakfreien Zersetzungsprodd. bestehen nur zum geringeren Teil aus Aminss. Das Käsefett enthält aufser Butterfett auch andere Substanzen, namentlich Cholesterin etc. (Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi **2**. 92—94; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 707—10. Oktober [Referent JOHN SEBELIEN].) HAEFCKE.

Agrikulturchemie.

Frank T. Shutt, *Über die Zusammensetzung gewisser canadischer jungfräulicher Böden.* (Forts. von S. 1080.) Es werden Analysen von Bodenarten aus verschiedenen Teilen Canadas mitgeteilt. Das Gesamtergebnis der zahlreichen Einzelunterss. fafst

der Vf. dahin zusammen, daſs die canadischen jungfräulichen Böden die Pflanzennährstoffe in so groſser Menge enthalten, daſs Ackerbau und Viehzucht noch groſse Blüte entfalten können, so daſs Canada unter den Lebensmittel exportierenden Staaten eine bedeutende Rolle einzunehmen im stande ist. (British Association [Section B.] Toronto Meeting; Chem. News **76**. 204—6. 214—16. 224—25. 22/10. 29/10. 5/11.) BODLÄNDER.

Liebscher, Edler und **von Seelhorst**; Referent **von Seelhorst**, *Züchtungsversuche mit Noë-Sommerweizen und Göttinger Hafer.* Es handelt sich in der vorliegenden Arbeit um eine Fortsetzung einiger von LIEBSCHER begonnener Züchtungsverss. in Vegetationsgefäſsen. Die Resultate werden in übersichtlichen Tabellen mitgeteilt und beschrieben. (J. Landw. **45**. 241—62. 29/10. Göttingen. Landw.-physiol. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

Künnemann, *Wirkt Chlormagnesium im Trinkwasser schädlich auf unsere Haustiere?* Die vom Vf. mit Schweinen, einem Hammel und einem Pferd ausgeführten Verss. führten zu folgenden Resultaten: 1. Das Chlormagnesium wird bei den groſsen Haustieren erst gesundheitsschädlich nach Aufnahme gröſserer Mengen. Bis zu 20 g pro Tag sind für junge Schweine unschädlich, bis 60 g für Schafe; 800 g sind für Pferde schädlich. — 2. Die Aufnahme des Trinkw. oder des mit W. angemengten Futters wird verweigert, wenn der Gehalt an Chlormagnesium eine gewisse Grenze überschreitet. Diese Grenze ist für das Pferd mit einem Gehalt von 5 g pro Liter W. erreicht. — 3. Der Gehalt an Chlormagnesium, welchen das Elbw. besitzt, ist für die mit Elbw. getränkten Tiere gleichgültig. (J. Landw. **45**. 265—70. 29/10. Jena.) HAEFCKE.

B. Tollens, *Über die stickstofffreien Extraktstoffe der Pflanzensubstanzen und besonders der Futtermittel.* I. Einleitung. Nach der sogen. „WEENDER-Methode“ HENNEBERG's bestimmt man bekanntlich Rohfaser, Proteïn, Fett und Asche direkt, und aus der Differenz der Gesamtheit dieser Stoffe und 100 die stickstofffreien Extraktstoffe.

II. Übersicht der in den „stickstofffreien Extraktstoffen“ vorhandenen Substanzen. A. Hexosen, $C_6H_{12}O_6$, u. ihre Derivate (Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Hexosane, $C_6H_{10}O_5$, etc.). 1. Die verschiedenen Glykosen oder Hexosen, $C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker (Glucose, Dextrose); Fruchtzucker (Lävulose, Fruktose); Mannose (vorkommend in ihren Muttersubstanzen Mannan und Paramannan); Galaktose (entsteht leicht aus den vielfach vorkommenden Stoffen Galaktan und Paragalaktan); Sorbose. — 2. Rohrzucker und isomere Di- und Trisaccharide: Rohrzucker, Saccharose, Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$; Trehalose oder Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$; Raffinose oder Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$; Stachyose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ (in den Knollen von Stachys tuberifera); Gentianose (in der Enzianwurzel); Laktosin (in den Silenearten); Melezitose. — 3. Polysaccharide, welche sich von den Hexosen ableiten und folglich Hexosane genannt werden müssen: Stärke, $nC_6H_{10}O_5$ ($n = 4$—200); Glucose liefernde Begleiter der Stärke (Glykogen, Dextran etc.); Inulin, $nC_6H_{10}O_5$ ($n = 12$—18); Begleiter des Inulins, welche Fruchtzucker (Lävulose) liefern (Lävulin u. Synanthrose, welche nach neueren Unterss. von TANRET aus Pseudoinulin, Inulenin, Helianthenin, Synanthrin bestehen); Lävosin; Triticin; Irisin; Sinistrin; Scillin; Phleïn; Graminin etc.; Mannose liefernde Stoffe oder Mannane (Mannan, Paramannan); Galaktose liefernde Stoffe (Galaktane); Schleim- u. Gummiarten; Pektinstoffe.

B. Glykosen anderer Zus. und ihre Derivate: Pentosen, $C_5H_{10}O_5$, u. Pentosane, $C_5H_8O_4$; ob Glykosen anderer Zus. oder ihre Glykosane, wie Tetrosan, Heptosan etc., in den Vegetabilien vorkommen, ist zur Zeit noch nicht bekannt; Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, und Rhamnosan.

C. Stoffe, welche nicht zu den Kohlehydraten gehören, aber als stickstofffreie Extraktstoffe gerechnet werden: Organische SS. (Oxals., Bernsteins., Apfels., Citronens., Essigs., Glykols., Milchs. etc. in Gestalt ihrer in W., SS., Alkalien l. Salze); mehrwertige AA. (Mannit, Dulcit, Sorbit, Inosit, Perseït etc.); Ligninstoffe.

III. Nähere Betrachtung der gemengten Natur der stickstofffreien Extraktstoffe. Die unter dieser Bezeichnung zusammengefaſsten Stoffe sind somit ein sehr kompliziertes Gemenge, in welchem die Kohlehydrate vorherrschen, in welchem aber neben den letzteren noch manches andere sich vorfindet.

IV. Andere Unsicherheiten der Zahlen der stickstofffreien Extraktstoffe. Die Fehler der anderen Bestimmungen in der Futtermittelanalyse kommen in ihrer Gesamtheit bei den stickstofffreien Extraktstoffen zum Ausdruck. Beim Rohfett gehen auſser Fett auch Wachsarten, Harze, Chlorophyll etc. in den Ätherextrakt. Besonders bedenklich ist die übliche Bestimmung des Proteïns durch Multiplikation des N nach Kjeldahl mit 6,25, da bei vielen Proteïnstoffen der Gehalt an N nicht 16°/₀ beträgt.

V. Einfluſs von Unsicherheiten der Rohfaserbestimmung auf die Prozentzahlen der „stickstofffreien Extraktstoffe“. Vor allen Dingen bringt die nicht völlige Unlöslichkeit der Substanzen der Rohfaser in den Fll. der „Weender-Methode“ groſse Unsicherheit hervor. Vf. unterwirft in diesem Kapitel die verschiedenen Methoden der Rohfaserbestimmung einer eingehenden Besprechung und weist sodann nach, daſs bei der Weender-Methode die Cellulose sehr angegriffen wird.

VI. Rohfaser und stickstofffreie Extraktstoffe sind Gemenge. Die stickstofffreien Extraktstoffe des Weender-Verfs. enthalten drei Kategorien von Substanzen: a. Wirkliche Kohlenhydrate einschlieſslich der Pentosane. — b. Verschiedenartige Stoffe mannigfacher Natur, welche entweder gar nicht zu der Gruppe der Kohlenhydrate gehören, wie organ. SS., Ligninstoffe, Substanzen der aromatischen Gruppen etc. oder aber, wie Mannit etc., der eigentlichen Kohlenhydratgruppe sehr nahe stehen. — c. Beim Kochen mit $1^1/_4$°/₀iger S. und Lauge umgewandelte und angegriffene Cellulose.

VII. Verhalten von Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoffen im Tierkörper. Vf. erwähnt zunächst den Tierversuch, sodann die Methoden der künstlichen Verdauung und die Bestimmung des in W. l. Anteils der stickstofffreien Extraktstoffe. Von der Rohfaser des Weender-Verfs. wird ein Teil gleichfalls verdaut im Tierkörper, und zwar Cellulose. Bei den mühsamen Fütterungs- und Ausnutzungsverss. von Henneberg und Stohmann und anderen hat sich gezeigt, daſs der Anteil der Rohfaser des Futters, welcher in den Exkrementen nicht wieder erscheint, welcher also verdaut ist, annähernd mit dem unverdaut bleibenden Anteil der „stickstofffreien Extraktstoffe“ übereinstimmt. Stickstofffreie Extraktstoffe der Weender-Methode sind gleich verdauliche Rohfaser + verdauliche stickstofffreie Extraktstoffe. — Die Differenz der Prozente der stickstoffreien Extraktstoffe u. der Wasserextraktprozente giebt die Prozente der verdaulichen Cellulose.

VIII. Schluſswort. Die Weender-Methode ist keine sogen. exakte Methode, trotzdem empfiehlt Vf. der groſsen Dienste halber, welche dieselbe der Wissenschaft und der Praxis der Ernährung von Menschen und Tieren geleistet hat, ihre Beibehaltung, bis eine bessere Methode gefunden ist. (J. Landw. **45**. 295—334. 29/10. Göttingen. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) Haefcke.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield, *Über die chemische Zusammensetzung des Hamlinits und sein Vorkommen mit Bertrandit in Oxford County, Maine.* Die untersuchten Hamlinit-

krystalle, deren Fundort unbekannt ist, sind auf Feldspat u. Muskovit aufgewachsen und von Apatit, Herderit und Bertrandit begleitet. Sie weisen entweder eine Kombination der Rhomboeder {10$\bar{1}$1} und {02$\bar{2}$1} oder eine solche des Prismas {10$\bar{1}$0} mit der Basis auf. Vollkommen reines Material für die Analyse war nicht zu erlangen, doch wurde alles mögliche für die Reinigung aufgewendet u. namentlich der Apatit durch Waschen mit verd. h. Salzs. entfernt. D. 3,159—3,283. Die Analysenresultate sind unter 1. angegeben, hierin ist das Verhältnis von P_2O_5 : Al_2O_3 : (Sr + Ba)O : (OH + F) sehr nahe 1 : 1,5 : 1 : 7, was die Formel $Al_3Sr(OH)_7P_2O_7$ oder besser $[Al(OH)_2]_3(SrOH)P_2O_7$ ergiebt, worin Sr teilweise durch Ba u. HO durch F ersetzt ist. Da das Material nicht ganz frei von Glimmer und Feldspat erhalten werden konnte, kann man die Alkalien zusammen mit der äquivalenten Menge Al_2O_3 (1,06%), Fe_2O_3 und SiO_2, im ganzen 3,62% aus der Analyse weglassen und erhält dann, auf 100 berechnet, die unter 2. angegebenen Zahlen, während unter 3. zum Vergleich die theoretische Zus. mit dem Verhältnis Sr : Ba = 7 : 1 und OH : F = 13 : 1 angeführt ist. Der Hamlinit nimmt insofern eine gesonderte Stellung ein, als Sr u. Ba

	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	SrO	BaO	H_2O
1.	28,92	32,30	0,90	18,43	4,00	12,00
2.	30,20	32,67	—	19,25	4,18	12,53
3.	30,31	32,65	—	19,29	4,08	12,48

	F	SiO_2	K_2O	Na_2O	Summe	Ab O für F
1.	1,93	0,96	0,34	0,40	100,18	0,81
2.	2,01	—	—	—	100,84	0,84
3.	2,04	—	—	—	100,85	0,85.

noch nie vorher als Hauptbestandteile eines Phosphates beobachtet wurden, und zum ersten Male ein Pyrophosphat zu registrieren ist. — Mit dem Hamlinit fanden sich auf einer Stufe vereinigt Bertranditkrystalle mit {100}, {010}, {001}, {130}, {011}, {031}, {0·12·1}. Die Krystalle sind in Wirklichkeit Zwillinge, indem zwei hemimorphe Individuen mit der Basis vereinigt sind. D. 2,571; a : b : c = 0,568 85 : 1 : 0,597 30. (Z. Krystall. **28**. 588—91. deutsch; Am. J. Science, Silliman [4] **4**. 313—16. englisch. New-Haven, Conn.) Hazard.

S. L. Penfield und **H. W. Foote**, *Über Bixbyit, ein neues Mineral mit einer Notiz über den begleitenden Topas.* (Z. Krystall. **28**. 592—95.; Am. J. Science, Silliman [4] **4**. 1058. — C. **97**. II. 674.) Hazard.

S. L. Penfield u. **H. W. Foote**, *Über die Zusammensetzung des Ilmenits.* (Z. Krystall. **28**. 596—97.; Am. J. Science, Silliman [4] **4**. 108—10. — C. **97**. II. 802.) Hazard.

S. L. Penfield u. **A. Frenzel**, *Über die Identität des Chalkostibits (Wolfsbergit) mit Guejarit und über Chalkostibit von Huanchaca (Bolivia).* Mit einem Zusatz von A. Frenzel. (Z. Krystall. **28**. 598—609; Am. J. Science, Silliman [4] **4**. 27—35. — C. **97**. II. 599.) Hazard.

A. Bergeat, *Mineralogische Mitteilungen über den Stromboli (mit 2 Tafeln).* Vf. wies in den Steilwänden, welche den heutigen Krater umfassen, als erster Leucitbasanite nach, wie Bäckström solche vom Vulcanello auf Vulcano kennen lehrte; doch scheint die Leucitprod. nur eine vorübergehende gewesen zu sein, denn die modernen Laven sind trotz beachtenswerten Kaligehaltes leucitfrei und als doleritische Plagioklasbasalte zu bezeichnen. An Mineralien, wie sie vom Vesuv zahlreich bekannt sind, ist der Stromboli arm. Die vielfach kreuzförmig verwachsenen Augitkrystalle bieten nichts Bemerkenswertes. Viel interessanter sind die Eisenglanzvorkommnisse der Insel. Hierbei lenkt Vf. die Aufmerksamkeit auf einen Fund von

Eisenoxyd in regulärer Krystallform, also etwa das, was man früher oktaedrischen Eisenglanz nannte. Das Mineral bildet in Form winziger Oktaederchen Krusten auf roten porösen, stark zers. Schlacken. Das Pulver stimmt in Farbe u. Strichfärbung mit dem Eisenglanz überein, hat jedoch lebhaften Magnetismus. D. der übrigens nicht homogenen Substanz annähernd 5. HILGENSTOCK fand die unten angegebene Zus. Die genauere Unters. ergab, „dafs das in Rede stehende tesserale Mineral ein mit sehr viel Eisenglanz verwachsener Spinell sei, der einen Magnetit mit isomorphen Beimengungen von Magnesioferrit-, Jacobsit- u. vielleicht Hercynitsubstanz darstelle". Eine sekundäre Entstehung des Eisenoxydes ist nicht anzunehmen, dasselbe kryst. gleichzeitig mit der O-ärmeren Verb., die, obwohl an Menge zurücktretend, doch dem Ganzen die Form gab u. die Eisenglanzlamellen orientierte. Unzweifelhaft liegt hier ein Fumarolenprod. vor, welches sich während des Lavaergusses bildete, als die mit freier Salzs. u. W. gemischten Dämpfe von Eisenchlorid u. Eisenchlorür im Glutflufs gelöst waren. Später hervorbrechende Fumarolen würden eine Bleichung u. Kaolinisierung der Lava bewirkt haben. Die weitestgehende Umwandlung hat der Olivin erfahren, welcher vom Eisenerz fast vollständig verdrängt worden ist. Es liegt nahe, anzunehmen, dafs ihm das Mg des Spinelles entstamme; es wäre durch die h. Salzs. in gasförmigem Zustande entführt u. samt dem Fe während der Abkühlung des Dampfgemisches durch W.-Dämpfe aus seiner Chlorverb. in sein Oxyd übergeführt worden.

Fe_2O_3	FeO	MgO + MnO	Gangart	Al_2O_3*)	Summe
94,68	2,67	0,17	1,48	0,25	99,25.

*) Wohl von der Zers. eingeschlossenen Plagioklases herrührend.

(Jahrb. f. Mineral **1897**. II. 109—23. München.) HAZARD.

F. Pisani, *Über den Thaumasit.* Feinblättrig-faserige MM. dieses merkwürdigen Minerales, die sich leicht in verd. Salzs. unter Aufbrausen u. Abscheiden von Kieselsäure lösen, wurden neuerdings zu PATERSON in New-York gefunden. W. geht bis 100° nicht fort, seine bedeutende Menge zeigt, dafs kein Gemisch von Gips, Wollastonit etc. vorliegen kann. Aufserdem führt die Analyse fast auf dieselbe Formel, wie bei dem schwedischen Vorkommen, nämlich auf $2CaO\cdot(SiO_2, CO_2) + CaSO_4 + 16H_2O$. Nach der mikroskopischen Unters. war das Material homogen, aber anscheinend monoklin, während nach BERTRAND's Unters. das schwedische Material optisch einaxig war. I. Vorkommnis von PATERSON, II. von Schweden.

	SiO_2	CO_2	SO_3	CaO	H_2O	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Summe
I.	8,95	8,25	12,60	27,30	43,70	0,30	101,10
II.	9,93	7,28	13,25	27,82	41,72	—	100,00.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 85—88. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 272. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

S. Bertolio, *Über die chemische Zusammensetzung der Commendite.* Als Commendite bezeichnete Vf. die ägirinführenden Liparite von S. PIETRO in Sardinien. Ein für jene Lokalität an SiO_2 ungewöhnlich armes, dagegen an Alkalien reiches Gestein hatte die unter I angegebene Zus. Ein Teil des Feldspates dieser Gesteine schillert, ist aber sonst klar u. hat D. 2,58—2,59, sowie die unter II verzeichnete Zus., nach welcher ein Anorthoklas vorliegt. Die den Ägirin begleitende arfvedsonitartige Hornblende hat D. 3,33 u. die Zus. III.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
I.	68,50	14,50	1,00	3,00	—	Sp.	—	3,00	9,20	99,30
II.	66,10	18,20	Sp.		—	0,10	—	3,50	11,40	99,30
III.	49,10	5,50	4,20	27,70	0,50	0,13	0,17	1,60	10,50	99,40

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. Sem. 2. Fasc. 4. 150—52. 1896; Jahrb. f. Mineral **1897**. II. **2**. 92. Ref. DEECKE.) HAZARD.

K. v. Kraatz, *Gümbelit als Versteinerungsmittel.* Gümbelit ergab sich als das Versteinerungsmittel der Graptolithen von Grobsdorf bei Ronneburg, Garnsdorf bei Saalfeld, Limbach bei Gräfenthal, Heinrichsruhe bei Schleiz u. Ebersbrunn bei Zwickau (überall unterer Graptolithenschiefer), ferner der Pflanzenreste von Unter-Loquitz (Thüringen), Piesberg bei Osnabrück u. Petit Coeur in der Tarentaise. Die weiße, seiden- bis perlmutterglänzende M. besteht aus äußerst feinen, langgestreckten, häufig nach einer Fläche etwas tafelig entwickelten Prismen, welche entweder radiär angeordnet oder längs gestellt sind. Härte etwa 1. Schwache Doppelbrechung. Auslöschung parallel der Längsrichtung der Prismen. Die vorhandenen Einschlüsse scheinen auf Titanit hinzudeuten. Die physikalisch-krystallographischen Eigenschaften sprechen dafür, daß der Gümbelit zum Pyrophyllit u. Agalmatolith zu stellen ist. Pyrophyllit ist als Versteinerungsmittel von folgenden Orten bekannt: Eberstadt bei Ludwigstadt, Neuhammer bei Lobenstein (v. Gümbel), Mahony City, Schuykill Co. Pa, Cross Creek Colliery bei Drifton Luzern Co. (Genth). (Tschermak's Mitt. 17. 492—93. 19/10. Mineralogisches Institut Halle.) Hazard.

F. van Horn, *Petrographische Untersuchungen über die noritischen Gesteine der Umgegend von Ivrea in Oberitalien.* (*Mit einer Tafel.*) Die beschriebenen Gesteine wurden früher in die Dioritreihe gestellt, besitzen aber einen noritisch-gabbroiden Charakter und zeigen nur untergeordnet dioritische Entwicklung. Vielfach vorhandene Parallelstruktur, schneller Wechsel der mineralischen Zus. u. damit verknüpfte zahlreiche Übergänge eines Gesteines in ein anderes machen die Klassifikation und Benennung schwierig, so daß sich Vf. auf drei Haupttypen beschränkt u. als solche bezeichnet: den Norit, Quarz-Hypersthen-Diorit und Hornblendegabbro. Der Norit ist ziemlich feinkörnig, grau infolge des überwiegenden Feldspates u. enthält außer diesem Pyroxen (Hypersthen und Diallag), spärlichen Glimmer, Magnetit, Pyrit, Apatit, Zirkon und sehr spärliche braune, sowie grüne Hornblende. D. des Feldspates liegt zwischen 2,68—2,70, im übrigen stimmen dessen Verhältnisse für die sauersten Labradore u. basischsten Andesine (Bytownit), die Acidität des letzteren wird nicht überschritten, in der Hauptsache wohl nicht erreicht. Die Zus. des Gesteines ist unter 1. angegeben. — Quarz-Hypersthen-Diorit wird durch die Kombination Plagioklas-Hypersthen-Quarz charakterisiert u. ist wohl eine Faciesbildung der Norite. Mit dem Eintritt von Quarz sind die Feldspäte saurer geworden, so daß ihre basische Grenze beim Labrador anstatt dem Bytownit liegt; ihre Hauptm. besteht aus Gliedern der Andesin- u. sauren Labradorreihe mit etwas Oligoklas. Biotit ist reichlicher als im Norit, olivengrüne Hornblende nur gelegentlich, Zirkon ziemlich regelmäßig vorhanden. Das Gestein, dessen Zus. unter 2. angegeben ist, stellt wohl eine Randfacies der Norite vor. — An einigen Stellen im Süden nähert sich der Norit durch Aufnahme brauner Hornblende dem Hornblendegabbro. Ein derartiges Gestein hatte D^{15}. 3,10 und bestand aus Plagioklas, dessen gesamte Reihe vertreten sein dürfte, Hypersthen, Diallag, brauner Hornblende, Magnetit, Apatit u. Kies. — Im Hornblendegabbro überwiegt die braune Hornblende gegenüber dem Diallag u. Hypersthen. Er ist das basischste Glied der ganzen Reihe und tritt nur untergeordnet auf. Ein typisches mittelkörniges Stück enthielt außer den Bestandteilen des Norits noch Hornblende und Pleonast u. hatte D^{15}. 3,1815. Als mittlere Zus. dürfte gelten 33% Plagioklas, 27% Hornblende, 25% Diallag, Hypersthen, Magnetit, Spinell etc. Der Feldspat ist nie saurer als der basischste Labrador und besteht meist aus Bytownit. Die Hornblende hatte die Zus. 4., deren Diskussion den Vf. auf die Formel $R^{II}_5R^{III}_2Si_4O_{16} = R^{II}_3R^{III}_2Si_3O_{12}$ (Syntagmatit Breithaupts) + $R^{II}_2SiO_4$ führte. Es würde sich demnach ein Orthosilikat an dem Aufbau der Hornblende beteiligen. Aus der Analyse 3. geht der ungewöhnlich basische Charakter des Hornblendegabbros direkt hervor. — Alle die beschriebenen Gesteine werden durch

typisch hypidiomorph-körnige Struktur als Tiefengesteine charakterisiert. Als Reihenfolge der Ausscheidung der Gemengteile wurde beobachtet: 1. Magnetit, Spinell, Apatit, Zirkon, Pyrit; 2. Hypersthen; 3. Diallag, Hornblende; 4. Plagioklas; 5. Quarz.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO
1.	49,95	0,69	19,17	4,72	6,71	Spur	5,03
2.	56,45	Spur	20,15	4,36	5,00	Spur	2,66
3.	39,84	0,08	19,71	7,73	8,89	Spur	7,33
4.	39,58	Spur	14,91	4,01	10,67	Spur	13,06

	Ca	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Glühverl. H_2O	Summe
1.	9,61	3,13	0,74	Spur	0,09	99,84
2.	6,59	2,95	1,00	0,24	1,61	101,02
3.	13,52	1,59	0,53	Spur	0,86	100,08
4.	11,76	2,87	0,62	—	2,79	100,27.

Aus den Analysen läfst sich auf eine Gesteinsreihe schliefsen, welche vom basischen Hornblendegabbro durch Norit zum Quarz-Hypersthen-Diorit fortschreitet. Mit dem Steigen der Kiesels. wächst der Alkaligehalt, während Fe_2O_3, FeO, MgO und CaO sinken. Auffallend erscheint, dafs der Al_2O_3-Gehalt ziemlich konstant bleibt, nur zwischen 1. und 2. etwas steigt, entgegen der Regel finden wir hier bei für die Gesteine auffallend hohem Thonerdegehalt wenig Alkalien. Von den Kernen ROSENBUSCH's nehmen an der Gesteinszus. teil: $CaAl_2Si_4$, $NaAlSi_2$, RSi, R_2Si und wenig Si. Sie gehören der Hauptsache nach zu den ψ-Magmen. Im ganzen dürften Quarzhypersthendiorit und Hornblendegabbro als randliche Spaltungsprodd. des Norites aufzufassen sein, denn es ist gewifs kein Zufall, dafs die berechnete Durchschnittszus. der extremen Glieder ziemlich genau mit der Noritanalyse übereinstimmt. (TSCHERMAK's Mitt. **17**. 391—420. 19/10. Heidelberg.) HAZARD.

C. F. W. A. Oetling, *Verfestigung geschmolzener Gesteinsmassen unter erhöhtem und normalem Drucke.* (*Mit 5 Tafeln.*) Vf. bespricht zunächst die wesentlichsten, bei seinen Experimenten in Frage kommenden Momente; es sind dies die folgenden: 1. Einflufs des Druckes auf schwereres und leichteres Schmelzen. 2. Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit Berücksichtigung der kritischen Temperatur u. des kritischen Druckes. 3. Steigerung, resp. Abnahme der Lösungsfähigkeit durch erhöhte Temperatur u. Druck bei festen u. gasförmigen Körpern. 4. Krystallisationsfähigkeit von Lsgg. u. Schmelzen bei normalem, bei erhöhtem Drucke und bei Entlastung. 5. Zustandekommen der allotropen u. heteromorphen Ausbildungsformen u. deren Beziehung zu erhöhtem Drucke u. Temperatur. 6. Reaktionsgeschwindigkeit bei höherem Drucke, höherer Temperatur und die katalytischen Wirkungen. — Da bisher Mineralbildungen unter hohem Drucke und von diesem unabhängigen Gasspannungen nicht gelungen sind, konstruierte sich Vf. einen vollständig neuen App., wegen dessen genauer Beschreibung u. Abbildung auf das Original verwiesen werden mufs. Der App. mufs folgende Bedingungen erfüllen: 1. Substanzen müssen im Inneren eines geschlossenen Gefäfses erhitzt werden können, welches stets eine Temperatur besitzt, bei der sein Material die gröfste Festigkeit zeigt oder das, wenn letzteres nicht möglich ist, eine hinreichende Wandstärke besitzt. 2. Der Druck mufs — im Gegensatz zu den früheren Verss. — unabhängig von der Erhitzung der Substanz im Inneren sein. 3. Die durch den Druck etwa entweichenden Gase müssen ersetzt, oder die Spannung mufs auf derselben Höhe erhalten werden können. 4. Die Spannung mufs sich mit Leichtigkeit plötzlich oder allmählich vermindern lassen. 5. Die Spannung u. möglichst auch die Temperatur müssen gemessen werden können. 6. Die Schmelze mufs sich von aufsen her beobachten lassen. Den Druck erzeugte

Vf., indem er komprimierte Kohlens. vergaste, u. zur Erzeugung der hohen Hitzegrade verwendete er die Elektrizität. Die beschriebenen 13 Verss. ergaben folgendes: Andauernder, erhöhter Druck, dessen zur Anwendung gekommenes Maximum ca. 1000 m Gesteinsmasse entspricht, fördert die Krystallisation überhaupt nicht. Hierbei ist andauernder Druck so zu verstehen, daſs Erstarrung und Schmelzung sich unter gleichem Drucke vollziehen. Dieses Resultat ist deswegen von Bedeutung, weil man die hochkrystalline Struktur der Tiefengesteine gewöhnlich dem Drucke zuschreibt. Denkt man an die natürlichen Magmen, so ist zwischen sauren, mit Kiesels. übersättigten Lsgg. vergleichbaren und basischen, etwa Mutterlaugen entsprechenden zu unterscheiden. Bei ersteren kann der Druck eine Überschmelzung ermöglichen, so daſs bei dessen Verminderung eine Krystallisation eintritt. Diese Entspannung kann in einem infolge des Druckes bis weit unter seinen E. abgekühlten Magma rasche Erstarrung u. körnig-krystalline Ausbildung hervorbringen, wie schon Lagorio ausführte. In der Natur lagen bei der Entstehung massiger Eruptivgesteine wegen des gewaltigen Druckes stets überschmolzene Magmen vor und war durch Spalten oder Erreichen der Oberfläche Gelegenheit zu teilweiser oder gänzlicher Entlastung gegeben. Gerade im Fehlen der Entspannung findet Vf. die Ursache des unvollständigen Gelingens seiner Verss., indem es ihm nicht gelang, Quarz und Feldspat zum Ausscheiden zu bringen. Für die basischen Magmen ist weder die Überschmelzung, noch die Entlastung von Belang, keinesfalls fördert auch bei ihnen der Druck die Krystallisation. Anregung zur Auskrystallisation geben sicher auch die absorbierten Gase u. vor allen das gasförmige W., so wurde durch Wasserdampf eine Silikatschmelze von hohem Kieselsäuregehalt in viskosem Zustande teilweise entglast. Was die Wirkung des Druckes auf die Allotropierung eines Kohlenstoffes in Diamant anlangt, so läſst andauernder Druck ohne substanzielle Anregung den Kohlenstoff in künstlichen, trockenen Silikatschmelzen nicht als Diamant sich ausscheiden. Auch der aus Kohlens. herstammende C war nicht zu Diamant geworden. Die Auflösung der Thonerde scheint durch Druck nicht befördert zu werden. Am Schlusse seiner Arbeit schlieſst Vf. auf das Erdinnere das Folgende: „Es steht fest, daſs die Temperatur nach dem Zentrum hin konstant zunimmt; wir haben weiterhin gesehen, daſs es zweierlei Arten durch Druck beeinfluſster Schmelzen giebt, die einen, deren E. sinkt, die Silikatschmelzen, und die anderen, deren E. steigt, das Eisen z. B. Aus diesem Grunde aber wird sich Fe in groſsen Massen zusammenscharen und sich meist auch nach dem Zentrum der Erde zurückgezogen haben, während das flüssige Silikat der Oberfläche zutreibt. Daher sehen wir auch nur Silikatschmelzen hervorbrechen. Auch möchte ich die Ansicht von Amagat teilen, daſs, wenn der Druck hoch genug getrieben wird, schlieſslich ein Punkt erreicht wird, bei dem keine Verfestigung mehr eintritt, jedoch nur bei Körpern der 1. Klasse. Infolgedessen müſsten wir aber für diesen Fall anerkennen, daſs die Krystallisation durch permanenten Druck gehemmt wird.“ (Tschermak's Mitt. **17**. 331—73. 14/9. Leipzig, mineralogisches Institut.)
Hazard.

F. Becke, *Bemerkung zu der Abhandlung von Herrn C. Oetling über Verfestigung von Silikatschmelzen unter Druck.* Was das Verhalten von Schmelz- und Erstarrungspunkt bei Erhöhung des Druckes anlangt, so führte Oetling einen Satz von Gmelin an, wonach Substanzen, die beim Schmelzen ihr Volum vergröſsern, bei Steigerung des Druckes eine Erhöhung des Schmelzpunktes, dagegen eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes erfahren. Dem gegenüber führt Vf. aus, daſs Schmelz- und Erstarrungspunkt wesentlich identisch sind, eine unter dem Schmelzpunkt noch flüssige Substanz sich im labilen Gleichgewicht (Überkaltung) befindet und Berührung mit dem festen Körper Erstarrung und Erhöhung der Temperatur höchstens bis zum Schmelzpunkt bewirkt. Soll also Gmelin's Satz einen Sinn haben, so muſs er so aufgefaſst werden, daſs bei Substanzen, die ihr Volum beim Schmelzen ver-

größern, Erhöhung des Druckes eine Neigung zur Überkaltung hervorruft. Diesbezügliche Beobachtungen sind Vf. nicht bekannt. Ferner kritisiert OETLING einen Satz von LÖWL: „Dafs das Magma der Tiefe . . . auch Liquida enthält, zumal W., überhitztes W., das sich trotz der hohen Temperatur nicht in Dampf verwandeln kann, weil es durch den ungeheuren Druck, unter dem das Magma steht, im flüssigen Zustand zurückgehalten wird.“ OETLING schliefst dem gegenüber: Weil die Temperatur des Magmas viel höher liegt, als die kritische Temperatur des W., kann das Wasser sich im glutigen Erdinnern nur in Gasform finden. Vf. giebt LÖWL recht, wenn dessen Satz so verstanden wird, dafs sich W. in dem flüssigen Magma aufgelöst, absorbiert vorfindet. Es ist dann ebenso in flüssiger Phase vorhanden, wie Sauerstoff, der bei gewöhnlicher Temperatur u. Atmosphärendruck in W. gel. ist. Auch hier ist O bei weit über seiner kritischen Temperatur liegenden Graden flüssig. Bei Druckabnahme entweicht O z. T. gasförmig, dasselbe tritt bei Entlastung des Magmas ein, es wird Wasserdampf austreten. OETLING's Behauptung würde nur für reines W. gelten, das, in einem unschmelzbaren Gefäfs eingeschlossen, in das Magma eingetaucht wäre. (TSCHERMAK's Mitt. **17**. 387. 14/9.) HAZARD.

K. Dalmer, *Über die chemischen Vorgänge bei der Kontaktmetamorphose der Phyllite durch plutonische Eruptivgesteine.* Vf. hat früher die Entstehung der Kontaktmineralien Andalusit und Biotit aus den Bestandteilen der Phyllite von Schneeberg so erklärt, dafs ein Teil des Kaliglimmers vom Phyllit in Andalusit und Kalisilikat (nebst Kieselsäurehydrat) zerlegt worden sei, und die letzteren sich mit dem chloritischen Mineral zur B. von Biotit vereinigt hätten. Diese Anschauung wird jetzt folgendermafsen begründet. Das Silikatgemenge vom Phyllit, nämlich 24,93 Chlorit + 75,07 Kaliglimmer besitzt fast genau die prozentarische Zus. wie dasjenige des Andalusitglimmerfelses, nämlich 31,1 Andalusit und 68,9 Kaliglimmer u. Biotit, nur der Wassergehalt des letzteren ist um 2,36% niedriger. Hiernach haben lediglich die Silikate des Phyllites das Material der Kontaktgesteinssilikate geliefert. Freie Kiesels. ist nicht verbraucht worden. Unter Berücksichtigung der Analysenresultate und Sauerstoffverhältnisse lassen sich die chemischen Umwandlungsvorgänge bei der Kontaktmetamorphose durch folgende Gleichung ausdrücken: $40SiO_2 \cdot 20R_2O_3 \cdot 2RO \cdot 4K_2O \cdot 2Na_2O \cdot 12H_2O$ (Kaliglimmer) + $6SiO_2 \cdot 6R_2O_3 \cdot 8RO \cdot 10H_2O$ (Chlorit = $12(SiO_5Al_2)$ (Andalusit) + $18SiO_2 \cdot 6R_2O_3 \cdot 10RO \cdot 3K_2O \cdot 3H_2O$ (Biotit) + $16SiO_2 \cdot 8R_2O_3 \cdot 3(NaK)_2O \cdot 5H_2O$ (Kalinatronglimmer) + $14H_2O$ (entwichenes W.). Auf die Frage, wie Biotit in andalusitfreien Kontaktgesteinen entsteht, geben die von HENDERSON veröffentlichten Analysen des Phyllites von Rothschönberg und des aus demselben durch Glimmersyenit erzeugten Kontaktgesteines Aufschlufs. Bei fast völlig gleicher Gesamtzus. unterscheiden sich die beiden Gesteine chemisch wesentlich insofern, als das Kontaktgestein nicht unbeträchtlich mehr gebundene u. entsprechend weniger freie Kiesels. enthält als der Normalphyllit. Der Quarz ist also teilweise zu Silikaten verbraucht worden und der Biotit wahrscheinlich durch Verschmelzung von Quarz und Chlorit entstanden. In ähnlicher Weise dürfte bei der Biotitbildung in normalen, mäfsig Andalusit führenden Andalusitglimmerfelsen etwas Quarz zur Verwendung gekommen sein und dürfte die Cordieritbildung in Kontaktgesteinen zum Teil auf der Vereinigung von Quarz und Cordierit beruhen. Cordierit kann aber auch leicht aus Kaliglimmer entstehen, wenn Kali und W. durch Monoxyde ersetzt werden und etwas SiO_2 hinzutritt. Wahrscheinlich haben sich beide Arten der Cordieritbildung kombiniert: die bei der Cordieritbildung aus Chlorit frei werdenden Monoxyde verdrängten Kali und W. aus dem Glimmer und das entbundene Kali wurde sodann bei der Biotitbildung mit verbraucht. (Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 156—58. Jena.) HAZARD.

H. S. Washington, *Petrographische Skizzen aus Italien.* I. *Die Gegend des*

Bolsener Sees. Die Gesteine dieser Gegend sind bereits vielfach, besonders aber von KLEIN untersucht und von RICCIARDI analysiert worden. Unter den Trachyten von Bolsena scheidet Vf. eine Gruppe als *Vulsinite* ab, weil sie eine Mittelstellung zwischen Trachyten und Andesiten einnehmen. Es sind die alten Trachydolerite Abichs. Dieselben sollen die effusiven Glieder der Monzonite darstellen. Als charakteristisch sind angegeben: reichlicher Plagioklas (Labradorit bis Anorthit) neben Alkalifeldspäten, geringe Mengen von Hornblende und Biotit, Fehlen des Olivins, im chemischen Verhalten 55% SiO_2, 3—6% CaO und reichliche Alkalien. Die unten angegebene Analyse des Vorkommnisses von BOLSENA stimmt mit denen von VOM RATH und RICCIARDI überein. Außerdem werden Leucitite, Leucitphonolithe und Leucittephrite nach ZIRKEL's Nomenklatur beschrieben.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
58,21	19,90	4,07	0,87	0,98	3,58	2,57	9,17	0,74	100,09.

(Journal of Geology **4**. 541—66. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 293. Ref. DEECKE.)
HAZARD.

H. S. Washington, *Petrographische Skizzen aus Italien (II. und III.).* Die zweite der Skizzen beschäftigt sich mit der Gegend von Viterbo und dem Diminer Gebirge, die dritte mit den Vulkanen von Bracciano, Cervetri und der Tolfa. Die Monti Cimini betrachtet Vf. als eine domartige Eruptionsmasse mit ungewöhnlich viel Lavagesteinen, selbst der Mte. Venere im Lago di Vico soll ein solcher Massenvulkan sein. In diesem Gebiete sind neben den leucitreichen Gesteinen Vulsinite u. Ciminite vorhanden. Die ersteren (cfr. das vorige Referat) sind durch zwei Vorkommnisse vertreten, deren bedeutendstes ein Strom am Mte. Fogliano bei Vetrella ist. *Ciminite* sind nach Vf. Orthoklasgesteine mit basischem Plagioklas, Augit oder Diopsid, Olivin, mit geringem SiO_2-Gehalt (53—58%), viel Mg und Alkali, wobei jedoch K_2O das Na_2O überwiegt, mit einer Menge von Al_2O_3, Fe_2O_3 und CaO, wie in den Andesiten. Zu den Ciminiten gehört das Gestein von Madonna della Quercia u. die Hauptmasse des eigentlichen Mte. Cimino. Der Strom von Glimmerandesit nach DEECKE, bez. von quarzführendem Andesittrachyt nach MERCALLI bei Bagnaja soll Peperin und die darin beobachtete Fluidalstruktur erst nachträglich von Kiesels. veranlaſst sein, welche letztere bei der Verwitterung entstand. Bei den Leucitgesteinen bespricht Vf. auch den „Petrisco“ und erklärt ihn für einen Leucittrachyt (Zirkel), denn die Leucite seien primär, zum Gestein gehörig und auch in der Grundmasse vorhanden, während VOM RATH und DEECKE dieselben als fremde Einschlüsse aufgefaſst hatten. Die Hauptmasse des Mte. Venere ist auch Leucittrachyt mit viel stark pleochroitischem Biotit. Zum Schluſs werden noch einige Phonolithe besprochen und die unten abgedruckten Analysen gegeben.

Toscanite herrschen im Gebiet von Bracciano, Cervetri und der Tolfa. Es sind Orthoklasgesteine mit basischem Plagioklas, haben 63—72% SiO_2 und enthalten bisweilen Quarz, gleichen also den Quarztrachyten, so daſs der neue Name nicht gerade notwendig erscheint. Sie sollen auſserdem viel CaO u. wenig Al_2O_3 besitzen. Hierher gehört das Gestein vom Mte. Calvario bei Bracciano, sowie vom Mte. S. Vito, der glasige Trachyt vom Mte. Cucco, die Gesteine vom Mte. Lungo und Mte. Ercole bei Cervetri, die bis auf den fehlenden Olivin den Arsotrachyten ähneln u. Magnetit nicht erkennen lieſsen. In der Tolfa sollen alle Gesteine zu den Toscaniten gehören (VOM RATH unterscheidet Sanidin-Orthoklas-Trachyt und Pechstein). Auch im Gebiet von Bracciano sind Leucitgesteine mit Leucititen und Leucittephriten vertreten. Von der Nordwestseite des Lago di Bracciano wird ein Leucitphonolith beschrieben, der Ägirin, Hauyn u. in der Grundmasse Leucite führt, die zum Teil in Aggregate von Nephelin und Orthoklas umgewandelt sind. Analysen: 1. Vulsinit bei Vetralla, D. 2,611; 2. Ciminit, Fontana di Fiesole bei Viterbo, D. 2,700; 3. Leucittrachyt,

Madonna del Lauro bei Vetralla; 4. vom Mte. Venere, D. 2,609; 5. Phonolith, Block im Tuff westlich von Viterbo, D. 2,509; 6. Toscanit vom Mte. Calvario bei Bracciano, D. 2,542; 7. vom Mte. Cucco bei Cervetri, D. 2,455; 8. vom Castello, Tolfa, D. 2,509; 9. Leucitit von Crocicchie bei Bracciano, D. 2,781; 10. Leucittephrit, D. 2,655 (Mg aus der Diff.); 11. Leucitphonolith vom Lago di Bracciano, D. 2,551.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	TiO_2	Summe
1.	57,32	19,85	2,21	2,35	1,60	3,82	3,22	9,15	0,57	—	100,09
2.	55,44	18,60	2,09	4,48	4,75	6,76	1,79	6,63	0,25	0,16	100,75
3.	55,26	16,36	5,26	2,90	1,14	3,90	4,08	8,82	1,20	0,36	99,28
4.	55,21	19,81	2,69	2,86	1,68	4,61	3,13	8,45	0,99	—	99,43
5.	59,24	18,97	3,30	1,20	0,12	2,06	4,87	9,14	0,86	0,47	100,34*)
6.	64,04	14,48	1,73	4,55	1,03	4,00	4,14	3,65	2,06	0,28	99,76
7.	66,24	15,64	1,16	2,19	0,89	2,17	2,05	6,60	3,25	—	100,19
8.	65,19	16,04	1,16	2,48	0,99	2,92	2,26	6,11	1,85	—	99,00
9.	47,89	18,25	4,93	3,64	3,68	8,70	2,60	8,23	0,65	0,77	99,34
10.	49,73	19,20	5,50	2,41	2,63	7,96	1,99	9,39	1,19	—	100,00
11.	55,87	21,82	2,34	1,10	0,48	3,07	4,81	10,49	0,34	—	100,32.

*) Incl. 0,10 SO_3.

(Journal of Geology **4**. 826—49. **5**. 34—49; Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 294—95. Ref. Deecke.) Hazard.

Analytische Chemie.

J. K. Phelps, *Die Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege.* Vf. berichtet über Verss., die von ihm angegebene Methode zur jodometrischen Bestimmung der Kohlens. in der organischen Elementaranalyse zu verwenden. Methode der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Der angewandte App. besteht aus einem Entwickelungsgefäfs, einem weithalsigen Kolben von etwa 75 ccm Inhalt, und einem Absorptionsgefäfs, einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt. Ersteres trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein Hahntrichter und das Gasentbindungsrohr führen. Dieses Rohr ist durch Gummiverbindung mit dem Absorptionsapp. verbunden, und zwar mit einem Glasrohr, welches in ein Kreideventil endigt. Das Ventil ist von einem weiteren Glasrohr umgeben, welches bis auf den Boden des Gefäfses reicht. Auch der Absorptionskolben trägt einen Gummistopfen, durch dessen eine Durchbohrung das Ventilrohr, durch die andere ein gewöhnliches, mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenes Rohr geführt ist. In das Entwickelungsgefäfs wird die Substanz mit 10—15 ccm W., in das Absorptionsgefäfs eine überschüssige Menge titrierter Bariumhydroxydlösung gebracht, der App. auf etwa 200 mm evakuiert und nun unter Erwärmen und Schütteln erst überschüssige Permanganatlsg., dann 3—5 ccm Schwefels. durch den Hahntrichter eingeführt. Nach beendeter Oxydation wird reine Luft durch den App. gesogen. Das nicht verbrauchte Bariumhydroxyd wird durch Erwärmen mit überschüssiger Jodlsg. von bekanntem Gehalt und Zurücktitrieren des Jodüberschusses bestimmt und hieraus die verbrauchte Menge des Bariumhydroxyds, bezw. die Kohlensäure berechnet. Die angeführten Beleganalysen stimmen gut überein.

Methode der Oxydation mit Chromsäure. Der angewandte App. und die Arbeitsweise ist im wesentlichen ebenso wie bei der ersten Methode, abgesehen von der Temperatur, welche hier bis 105° gesteigert wird, und von einigen durch das Material bedingten Schutzvorrichtungen. Diese Methode ist für viele Substanzen anwendbar, welche durch Permanganat nicht völlig oxydiert werden.

Bestimmung des zur Oxydation einer organischen Substanz verbrauchten Sauerstoffes. Diese Bestimmung läfst sich mit befriedigender Genauigkeit ausführen, wenn man bei der zuletzt beschriebenen Oxydation mit bekannten Mengen Kaliumdichromat arbeitet. Nach vollendeter Operation wird der Rückstand mit Salzs. behandelt. Die nicht verbrauchte Menge Chroms. entbindet Chlor, welches durch Kaliumarsenit von bekannter Stärke absorbiert wird. Der Überschufs letzterer Substanz wird mit Jodlsg. zurücktitriert.

Die vorstehend angegebenen Methoden lassen sich bei den verschiedensten organischen Substanzen anwenden und versagen nur bei solchen Körpern, welche zu gleicher Zeit flüchtig und schwer oxydierbar sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **4**. 372—82. Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) POSNER.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Forts. von S. 1121.) Vf. hat sich bereits Anfang der 80er Jahre mit der Frage der Säurebestimmung im Biere befafst, nachdem er gefunden hatte, dafs die Verwendung des neutralen Lackmuspapiers nach den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1883 zu Unzuträglichkeiten führte. Er fand, dafs die saure Rk. des Lager- und Schankbieres nur zum kleineren Teil durch freie SS., zum gröfseren aber durch saure Phosphate verursacht werde. In einer vorläufigen Mitteilung (Z. ges. Brauw. 7. 321; Z. anal. Ch. **24**. 132) machte Vf. auf das Irrtümliche der bisherigen Auffassung aufmerksam und schlug vor, bei der Titration des Bieres sorgfältig bereitetes rotes und blaues Lackmuspapier anzuwenden. Man versetzt hierbei das von CO_2 befreite Bier zunächst mit so viel N.-Alkali, bis es auf dem roten Papier neutrale Rk. zeigt; sodann fährt man mit dem Zusatz der Normallauge fort, bis das Bier auf dem blauen Lackmuspapier neutral reagiert. Die zuerst gebrauchte Quantität N.-Alkali giebt darüber Aufschlufs, ob das Bier viel oder wenig freie S. enthält; die zuletzt gebrauchte Quantität dagegen, ob es viel oder wenig saure Phosphate enthält. Ist viel freie S. vorhanden, so wird eine Bestimmung der flüchtigen S. (Essigs.) durch Dest. im Wasserdampfstrom u. Titrieren des Destillates mit $^1/_{10}$-N.-Lauge vorgenommen. Vf. will nun in der vorliegenden Abhandlung eine nähere Beschreibung dieser Methode geben unter besonderer Berücksichtigung der bei der Bestimmung der Acidität besonders in Betracht kommenden Punkte. In der zunächst folgenden Litteraturübersicht verteidigt sich Vf. eingehend gegen die von PRIOR gegen seine früheren Mitteilungen gemachten Einwände. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **20**. 549—52. München.) HAEFCKE.

Adolf Ott, *Über die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.* (Forts. von vorst. Ref.) I. Entfernung der Kohlens. Einflufs der unvollkommenen Entfernung derselben auf das Resultat der Säurebestimmung. Vf. hält die bis jetzt allgemein übliche Methode der Entfernung der CO_2 aus dem Biere durch Erwärmen desselben auf 40—50° nicht für empfehlenswert. Er schlägt auf Grund exakter Verss. vor, die Entfernung der CO_2 durch einen von CO_2 befreiten Luftstrom zu bewirken. Er fand, dafs durch einen sehr raschen kohlensäurefreien Luftstrom CO_2 aus W. bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 5 Minuten, resp. bis auf eine minimale Menge entfernt werden kann. Bei einem mäfsig raschen Luftstrom sind ca. 10 Min. dazu erforderlich; bei einem langsamen bedarf es einer erheblich längeren Zeit. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **20**. 572—73. München.) HAEFCKE.

Schlufs der Redaktion: den 13. Dez. 1897.

REGISTER.

68. Jahrgang (5. Folge. 1. Jahrgang) 1897 II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

Abbot (Ch. G.), siehe: Noyes (A. A.).
Abderhalden (Quantitative Analyse des Blutes 1030.
Abegg (R.), Depolarisationsgeschwindigkeit v. Elektroden 1067. — Veränderung v. Salzen durch Kathodenstrahlen 689.
Ach (L.), siehe: Fischer (E.).
d'Achiardi (G.), Die Turmaline v. Elba 633.
Adam (W.), Entschalen u. Reinigen von Maische 925*.
Adams (M.), siehe: Young (S. W.).
Adler (M.), Gefällter kohlensaurer Kalk 600.
Ahrens (F. B.), Die Goldindustrie d. Südafrikanischen Republik [963].
Aignan (A.), Best. v. Harzöl in Terpentinöl 396.
Aisinman (S.), Löslichkeit d. Mineralöle in absolutem Alkohol 397. 437.
Aktiebolaget Separator, Cylindrischer Berieselungskühler 398*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. v. m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd 455*. — Darst. von Chloriden substituierter Salicylss. 653*. 654*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfos. 1128*. — Darst. eines gemischten substantiven Disazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. 1165*. 1166*. — Darst. v. Tetranitrodiphenylsulfid 1167*.
Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie vorm. W. Grillo, s.: Biewend (R.).
Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie u. Liebig (M.), Abscheidung v. Metallen aus ihren Schwefelverbb. 607*.
Albers-Schönberg, siehe: Deycke.
Albert (H.), Entfasern v. Lumpen 1088*.
Alexander-Katz (B.), Darst. v. in W. klar löslichen Extrakten aus Kaffee, Thee, Maté od. dergl. 536*. — Weine d. Odergebietes 557.
Alius (O.), siehe: Treitel (M.).
Allen (A. H.) u. Cox (F. H.), Ggw. von Schwermetallen in Käse 527.
Allen (A. H.) u. Searle (A. B.), Best. v. eiweifsartigen u. leimartigen Körpern 1163.
Allen (E. T.), Gediegenes Eisen in den Kohlenlagern v. Missouri 673. — Siehe: Hill (H. B.).
Altschul (J.), Nach Autoren benannte Rkk. u. Reagenzien [1124].
Ames (J. S.) und Humphreys (W. J.), Einfl. des Druckes auf die Reihen im Spektrum eines Elementes 324.
Ameye (C.), Imprägnieren v. Wein, Bier u. dergl. in Flaschen mit Kohlens. 925*.
Ampola (G.), siehe: Paternò (E.).
Ampola (G.) und Garino (E.), Denitrifikation 430. 959.
Ampola (G.) und Rimatori (C.), Kryoskopisches Verh. d. o-Nitrophenols 464.
Amsel (H.), Feste u. fl. Sikkative 76. — Unters. von Leinöl 238. — Ungekochte Leinölfirnisse 818. 1040.
Andernach (A. W.), Darst. v. Dachpappe 964*.
Andés (L. E.), Animalische Fette u. Öle [451].
d'Andiran (L.), Indoïne 651.
Andouard (A.), Nouveaux Eléments de Pharmacie [1014].
André, siehe: Berthelot.
Andreocci (A.), Konst. d. Pyrodiazolone 269.

Andrews (W. W.), Selbstregulierender Gasentwicklungsapp. 659.
Andrlik (K.), Best. d. Invertzuckers nach Peška's Methode 393.
Angeli (A.), Einw. v. salpetriger S. auf Campheroxim 490. — Nitrohydroxylaminsäure 1093. — Explosive Gemische 1097.
Antheaume (A.) und Mouneyrat (A.), Lokalisation d. Morphiums im Organismus 368.
Anwyl (H.), Retortenofen zum Reduzieren v. Eisenerzen 400*.
Archbutt (L.), Hehner's thermische Bromprobe für Öle 227.
Arendt (R.), Grundzüge der Chemie und Mineralogie [604].
Armstrong (H. E.) u, Wynne (W. P.), Umwandlung v. Chlornaphtalindisulfonss. in Dichlornaphtalinsulfoss. 551. — Umwandlung v. 1 : 1′ in 1 : 4′-Dichlornaphtalin 553.
Arnaud (F.), Etudes sur le Phosphore et Phosphorisme [533].
Arndt (E. M), App. zur Best. v. Milchfett 636.
Arnheim (S. J.), Fäkalienverbrennungsofen 454*. — Verbrennung v. festen u. fl. Abfallstoffen 454*.
Arnold (K.) u. Zellner (H.), Jodvasogene 977.
Arnstein (R.), Best. d. Xanthinbasen im Harn 814.
Aronson (H.), Desinfektion v. gröfseren Räumen mittels Formalin 425.
Arth (G.), Recueil de Procédés de dosage pour l'analyse des Combustibles des Minerais de Fer, des Fontes des Aciers et des Fers [79]. — Einw. v. Acetylen auf Silbernitrat 332.
Ashworth (J. B.), siehe: Smetham (A.).
Askenasy (P.), Darst. einer Glasur oder Emaille aus Ziegelsteinen 156*.
Asselot (M. E.), Darst. von unentzündbarem Celluloid 927*.
Aston (E.), siehe: Dutoit (P.).
Aston (E.) u. Collie (J. N.), Oxydationsprodd. von α-γ-Dimethyl-α'-chlorpyridin 127.
Aufrecht, Neuere Arzneimittel 430. — Schilddrüsenpräparate 976. — Jodvasogene 977.
Aulard (A.), Emploi de l'Anhydride sulfureux dans l'Industrie Sucrière [1014].
Austin (A. E.), Best. d. Glykogens in d. Leber 1062.
Autenrieth (W.), Qualitative chemische Analyse [508]. — „Phosphorylierung" d. Phenole 1008.
Auwers (K.), Derivv. der p-Oxybenzoës. u. Aniss. 273.
Auwers (K.) und Pelzer (J.), Kryoskopische Unterss. über Säureamide 513.
Avery (S.) u. Dales (B.), Elektrolytische Best. d. Kadmiums 223.

Babcock (S. C.), siehe: Campbell (E. D.).
Bach (A.), Rolle d. Peroxyde bei d. langsamen Oxydation 828.
Bach (O.). Olivenöl 230.
Backhaus (A.), Veränderung d. Eiweifsstoffe d. Kuhmilch zwecks Darst. eines Kindernahrungsmittels 558*.
Backhaus (A.) und Cronheim (W.), Reinigung d. Milch 141.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-(1 : 8)-Oxynaphtylaminmonosulfos. 159*. — Darst. schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe 160*. — Reinigung von Erd-, Schweelteer- und Steinkohlenteerölen 653*. 1126*. — Darst. eines blauvioletten Farbstoffes aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin 687*. — Darst. eines violettschwarzen bis schwarzen Farbstoffes aus einem Gemisch v. α_1-α_4- u. α_1-α_3-Dinitronaphtalin 687*. — Darst. eines braunen Farbstoffes aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin 687*. — Erzeugung eines schwarzen Diazofarbstoffs auf Baumwolle 965*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 965*. — Darst. v. wasserlöslichen blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon 966*. — Darst. von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfos. 966*.
Badon (J.), Undurchlässiger Stoff aus Gewebe u. Chromgelatine 158*.
Bäckström (H.), Krystallform. des Iridiumtetramintrichlorids 256.
Bänziger (E.), siehe: Gnehm (R.).
Baeyer (A.), Doppelaldehyd. d. Korks. 729.
Baeyer (A.) u. Villiger (V.), β-Lakton d. asymmetrischen Dimethyläpfels. 732. — Cis- u. trans-Isomerie bei Laktonen 857.
v. Baeyer (H.) und Hofmann (K. A.), Acetodiphosphorige S. 728.
Bailey (G. H.), First Stage inorganic chemistry [79].
Bailey (H.), Best. d. unverseifbaren Öles in Schmiermitteln 988.
Baker (J. L.), siehe: Ling (A. R.).
Baker (T. J.), Best. d. Silbers 912.
Bakker (G.), Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. 12.
Bakunin (M.), Stereoisomere d. Phenylnitrozimmtss. 662. — Stereoisomere der Phenylzimmts. 663.
Balbiano (L.), Antwort auf d. Mitteilung v. Claisen: Pyrazolreihe 201. — Konst. d. Camphers. 489. 901.
Ball (J.), Auflsg. v. Zink in verdünnten Säuren 99.

Balland, Hafer 1081. — Unters. v. Aluminiumgeräten 220. — Zus. d. Bohnen, Linsen u. Erbsen 499. — Zus. d. Kartoffeln 906.
Ballard, Phospho-Guajakol u. Phosphatol 49.
Ballard (E. G.), Maſsanalytische Best. d. Zinks 221.
Ballo (M.), Nachw. v. Talg im Schweinefett 392.
Bamberger (E.), Diazoss. 103. — Formylphenylhydrazin 113.
Bamberger (E.) u. Kunz (J.), Umlagerung v. Sulfonss. 1049.
Bamberger (E.) u. Renault (E.), Alphylierte u. alkylierte Hydroxylamine 1050.
Bamberger (M.) und Böck (F.), Nitroverbb. d. Anthragallols 617.
Bamberger (M.) und Landsiedl (A.), Überwallungsharze 975.
Bancroft (W. D.), The Phase Rule [533]. — Zwei fl. Phasen 1129.
Bandow (E.), Abkömmlinge d. Isonarkotins 495.
Bang (J.), Kohlenhydratgruppe in d. Leukonucleïn 44.
Barbet (E.), Best. der Aldehyde mittels verschiedener Phenole 1163.
Barbet u. Jandrier, Unterscheidung d. verschiedenen Aldehyde mittels Phenolen 226. — Best. v. Estern in Alkoholen 233.
Barbier (Ph.) u. Léser (G.), Das Rechtslicarhodol 300. — Menthoglykol 304. — Acetylmethylheptenon 543.
Bardach (B.), Gerinnungsursache erhitzter Milch 208.
Barillot (E.). Denaturierung v. A. 74. — Industrielle Rektifikation org. Prodd. 437.
Barlow (A. E.), Huronitvorkommnisse 371.
Barnes (B.), siehe: Wheeler (H. L.).
Barnes (H. T.), siehe: Callendar (H. L.).
Barral (E.), Eine Farbenrk. für Pyroschwefels. 634.
Bartel (A.), Unters. über lohgare Leder u. deren Zus. 819.
Barth (G.), Hopfenunterss. 648.
Barthe (L.), Neue Synthesen mittels der Cyanbernsteinsäureester 520.
Bartley (E. H.), Schnelle Best. d. Harns. im Urin 644.
Bartolotti (P.), Derivv. d. Benzophenons 664. — Laboratoriumsapp. zur Gasbereitung v. Leichtpetrolen 1089.
Barton (G. E.), Dynamitmanufaktur 450.
Bartoš (W.), Zus. d. Zuckerrübe 74.
Basin (J.), Leçons de Chimie. Metaux [79].
Battandier u. Malosse (Th.), Ein neues Alkaloid 593.
Battandier (J.) u. Malosse (Th.), Retamin 844.
Baubigny (H.), Anw. des Fluoresceïns zum Nachw. v. Spuren Brom in einem Salzgemisch 1157.
Baubigny (H.) u. Rivals (P.), Trennung u. Dest. von Brom aus einem Gemenge v. Alkalichlorid u. -bromid 1085. — Trennung u. direkte Best. d. in einem Gemenge der Alkalisalze enthaltenen Chlors und Broms 1156.
Baude (S.) u. Reychler (A.), Derivv. d. Piperonals 270.
Baudet u. Jandrier, Nachw. und Best. d. Nitrite im W. 65.
Baudrimont (E.), siehe: Chevallier (A.).
Bauermeister u. Bell, App. zum Reinigen und Aufspeichern v. Gas 608*.
Baumann (G.), siehe: Claus (A.).
Baumann (M.), siehe: Scholl (R.).
Baumhauer (H.), Binnit u. Dufrenoysit 1115.
Baur (E.), Leitfähigkeit d. Nitramids 281. — Best. d. Affinitätsgröſsen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffss. 465.
Beanes (E.), Ozonapp. 178.
Beatty (W. A.), siehe: Kastle (J. H.).
Beck (A.), Darst. eines schnell trocknenden Bernsteinlackes 512*.
Becke (F.), Verfestigung von Silikatschmelzen unter Druck 1196.
Becker (H.), Manuel d'Electrochimie et d'Electrométallurgie [1124].
Becker (P.), Darst. der naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzole 454*.
Beckmann (E.), Best. v. Molekulargröſsen 83. — Umlagerung der Oximidoverbb. 587. — N-Alkylhydroxylamine 702.
Beckmann (E.) u. Goetze (B.), N-Benzylaldoxime d. Fettreihe 703.
Beckmann (E.) u. König (H.), β-Anisylhydroxylamin u. dessen Derivv. 703.
Beckmann (E.) und Sandel (K.), Umlagerung von α-Benzylmonoxim 587.
Beckmann (E.) u. Schoenermark (F.), β-Carbanilido-β-benzylhydroxylamin 703. — Analoge Derivv. d. Phenylhydroxylamins 704.
Beckurts (H.), Festschrift d. Herzoglich Technischen Hochschule Carola-Wilhelmine [1125].
Beckurts (H.) und Frerichs (G.), Best. d. äth. Öles in destillierten Wässern 716.
Beckurts (H.) u. Tröger (J.), Das äth. Öl d. Angosturarinde 951. 1076.
Beers (F. T.), siehe: Pond (F. J.).
Beeson (J. L.), Einw. verschiedener Salze u. Düngemittel auf die Feuchtigkeit des Bodens 625.
Béhal (A.), Traité de chimie Organique d'après les Théories modernes [508].
Behr-Bregowski (L.), Amidoketone 205.
Behrens (J.), Reinhefe in d. Weinbereitung 650. 921.
Beijerinck (M. W.), Oktosporushefe 868. 1011.
Beilstein (F.), Handbuch d. organischen Chemie [508].

Belar (A.), Das periodische Gesetz u. d. natürliche System d. Elemente [876].
Bell, siehe: Bauermeister.
Bell (J. S.), Seidenverfälschung 79. — Siehe: Wardle (Th.).
Bemmelen, siehe: Van Bemmelen.
Bendixen (N.), Analytisk Handbog for Brygere, Sprit-og Gaefabrikanter [79].
Benedicenti (A.), Chem. und physiolog. Wrkgg. d. Formaldehyds 620.
Benedikt (R.), Analyse d. Fette [508].
Benner (H.), Geologie u. Agronomie des Schwabachthales bei Erlangen 58.
de Benneville (J. S.), Trennung der Kiesels. v. Wolframs. 222.
Bentz (E.) u. Farrell (F. J.), Theorie d. Färbens 447.
Berchem, siehe: Van Berchem.
Berend (L.), Lupinin und Lupinidin der gelben Lupine 360.
Berg (G.), Verb. der Titans. mit Äpfels. 1103.
Bergeat (A.), Mineralog. Mitteilungen üb. Stromboli 1192.
Berger u. Wirth, Darst. von Rufs aus Acetylen 688*.
Bergmann (F.) u. Francke (B.), Einw. v. Chlor auf o-Amido-p-kresol u. o-Toluylendiamin 288.
Bergreen (R.), Mischapp. mit liegendem Rührwerk 926*.
Berlese (A.), Gärungsverss. mit Most mit Fermenten 991.
Berlin-Anhaltische Maschinenbauaktiengesellschaft, Neuerung an Umlaufreglern 608*.
Bermann (N.), Desinfektionsmittel 1085*.
Bersch (W.), Saftreinigung mittels Elektrolyse 239.
Bertè (E.), siehe: Soldaini (A.).
Berthelot, Zers. H_2O_2 durch Silberoxyd 16. — Zers. v. H_2O_2 durch ammoniakal. Silberoxyd 17. — Verschiedene in antiken Gefäfsen enthaltene Fll. 20. — Bildungswärme der Cyans. u. d. Harnstoffs 23. — Begrenzung chem. Rkk. 174. — Zucker- u. Wärmebildung im Tierkörper 596. — Beginn der Verb. von Wasserstoff u. Sauerstoff 609. — Thermochimie [876]. — Glasspiegel im Altertum 988.
Berthelot u. André, Phosphors. 15. — Zers. der Zuckerarten durch SS. 22. — Arabinose 22.
Berthelot u. Vieille, Lsgg. v. Acetylen u. deren explosive Eigenschaften 18. — Explosive Zers. der Acetylenlsgg. 19. — Fortpflanzung d. Zers. d. Acetylens 19.
Bertini (C.), siehe: Schiff (R.).
Bertolio (S.), Zus. d. Commendite 1193.
Bertrand (G.), Mitwrkg. d. Mangans bei den durch d. Lakkase bewirkten Oxydationen 47. 369. — Oxydierende Wrkg. d. Manganosalze u. Konst. d. Oxydasen 177. 595. — Lakkase 868.
Bertsch u. Harmsen, Darst. v. Goldschwefel 1085*.
Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831—45. [876].
Besana (C.), Fabrikation v. Butter unter Anw. v. elektiven Fermenten 526.
Besson (A.), Einw. v. W. auf Phosphorylchlorid 14. — Phosphorjodide 175.
Betche (H.), Koch- oder Verdampfgefäfs 1083*.
Betsch (G.), siehe: Kehrmann (F.).
Betti (M.), siehe: Schiff (R.).
Bettink (H. W.) u. Van Eijk (J.), Unters. v. Kakaopräparaten 916.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Bialobrzeski (M.), Tertiäres p-Butyltoluol u. seine Nitroprodd. 480. — Zus. d. Hämins u. Hämatins 595.
Bialobrzeski (M.) u. Nencki (M.), Acetsalicyls. 480.
Bielefeld (M.), Gelatinieren von Nitrokörpern 928*.
Biernacki (E.), Spontane Blutsedimentierung 774.
Biewend (R.) u. Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, Gewinnung von metallischem Zink aus zinkhaltigen Gasen 878*.
Bigelow (W. D.), siehe: Wiley (H. W.).
Biginelli (P.), Diazotierung aromatischer Verbb. 1147.
Bilderbeck-Gomefs (A. F.), Aufbereitung von Pflanzenfasern für die Textilindustrie 534*.
Biltz (H.), Dijodacetylen u. Tetrajodäthylen 179. — Phenylierte Äthan- u. Äthylenderivv. 198. — Halogenaddition phenylierter u. halogenisierter Äthylenderivv. 574. — Praxis d. Molekulargewichtsbest. [963].
Birch (W.), Schlammentwässerer 824*. — Filtriermaschine 824*.
Birk (R.), Die B. eines Thiazolderiv. aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin 278.
Birk (R.) u. Lehrmann (W.), Di-o-amidobenzylamin 277.
Bischoff (C. A.), Anilin u. Bromfettsäureester 1047. — Anilin u. Bromfettsäureamide 1048. — Bildg. v. Säureaniliden 1048. — Orthotoluidin und Metatoluidin 1143. — Paratoluidin 1143. — Metaxylidin 1144.
v. Bittó (B.), Farbrk. der Aldehyde und Ketone 225. — α Sulfonormalcaprons. 338.
Bjelzoff, siehe: Jakowleff.
Blackmann (H.), Anode für elektrolytische Zwecke 606*.
Blaise (E.), Farbrkk. d. Chinins 225.
Blanc (G.), Isolauronols. 304.
Blank (J.), Gegenstromkühler 822*.

Blarez (Ch.), Analyse eines als „industrielles Olivenöl" bezeichneten Oles 152. — Best. d. Ceresins im Bienenwachs 918.
Blattner (N.), Eisenoxyd- u. Thonerdebest. in d. zur Superphosphatfabrikation dienenden Phosphaten 71.
Blattner (N.) u. Brasseur (J.), Eisenoxyd u. Thonerdebest. in d. Phosphaten 642.
Blauberg (M.), Säuglingsfäces 957.
Bleier (O.), Stickstoffverbrennung 93. — Gasanalytische Apparate 161. — Chlorcalciumröhren 1155.
Blomén (J. E.), siehe: Krug (W. H.).
Blomstrand (C. W.), Kort Lärobok i oorganisk Kemi [79]. — Die neuesten Arbeiten v. Hantzsch 105. — Diazoisomeriefrage 487.
Blumenfeld (S.), siehe: Graebe (C.).
Blumenfeld (S.) u. Friedländer (P.), Allgemeine Rk. aromatischer Chinone 208.
Bodländer (G.), Kônst. einiger Legierungen 885.
Bodmer (R.) u. Moor (C. G.), Kupfer in Erbsen 427.
Böck (F.), siehe: Bamberger (M.).
Böcker (G.), siehe: v. Maltzan (M.).
Bödtker (E.), Einfl. d. W. auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper in A. u. Ä. 11.
Bøggild (B.) u. Stein (V.), Ursachen d. abnormen Zus. d. Butter 432.
Bøgh (V.), En Haandbog for Garvere [876].
Boehm (R.), Curare 1078.
Böhringer (C. F.) u. Sne., Darst. von Dichloroxypurin 1167*.
Böhringer Sohn (C. H.), Beizen mittels gewisser chromsaurer und milchsaurer Salze 688*.
Boelling (G.), siehe: Thoms (H.).
Boese (W. A.), Darst. von Elektrodenplatten für elektrische Sammler 823*.
Böttcher (O.), Best. d. „citratlösl. Phosphors. in Thomasmehlen" 983.
Böttger (W.), Anw. d. Elektromotors als Indikator beim Titrieren v. Säuren und Basen 1155.
Boettinger (C.), Verh. von Gerbss. und Gerbextrakten gg. Jodquecksilberchlorid 274.
Boettinger (K.), Glycerinbest. im Wein 685.
Bogajevsky (L.), Zustandsgleichungen für d. Tension gesättigter Dämpfe 165.
Bogajevsky (L. G.), Gesetz der Veränderlichkeit d. Wärmekapazitätsdifferenzen 324. — Einw. v. Schwefels. auf d. Ricinussäuretriglycerid 335.
Bogdahn (F.), siehe: Lossen (W.).
Bogdanow (E.). Fettbest. in tierischen Substanzen 918.
Boggs (T. R.), siehe: Herty (Ch. H.).
Bogojawlenski (A.) u. Tammann (G.), Einfl. d. Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen 89.
Bogorodsky (A.), Hydrate d. Jodlithiums 175.
Bohne (J.), Retention von Chloriden im Organismus 919.
Boinet (E.), Recherches sur le Poison des Flêches [963].
Boisserant (Ph.), Wasserreinigungsverf. 824*.
Bokorny (Th.), Fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen 136. 369.
Boldt u. Vogel, Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Nahrungsmitteln 536*.
Bolley (P. A.), Kopp (E.) und Meyer (R.), Die Teerfarbstoffe [508].
Bollin (E.), Desinfektionskraft des Sanatols 51.
Bolm (F.), siehe: Troeger (J.).
Bolschakoff (J. N.), Hydrate d. $NiBr_2$ 331. 726.
v. Boltenstern (O.), Jodvasogene 979.
Bonacini (C.), La Fotografia dei Colori [79].
Bondzynski (St.) u. Gottlieb (R.), Ein bisher unbekannter normaler Harnbestandteil, die Oxyproteïns. 619.
Bonna (A. E.), Sur quelques Progrès récents de l'Electrochimie [1124].
Bonna (A. E.), Le Royer (A.) u. Van Berchem (P.), App., um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen 1084*.
Boot (J. C.), Best. d. spez. Gew. d. Melassen 236.
Borchers (W.), Kohlengaselement 786.
Borchers (W.), siehe: Nernst (W.).
Boriani (L.), Introduzione alla Storia della Farmacia [604].
Bornträger (A.), Best. der Zuckerarten u. polarimetrische Unterss. süfser Weine 646. — Gehalt des aus Süfsweinen abgeschiedenen Glycerins an Zucker und Saccharin 817. — Best. von Saccharose im Wein 987. — Die sogen. elektive Fermentation des invertierten Zuckers 991.
Bornträger (A.) u. Paris (G.), Weine aus Süditalien 922.
di Boscogrande (S.), Derivv. des Guajakols 481.
Bouchardat (G.) u. Lafont (J.), Einw. v. Schwefelsäure auf Linksterebenthen 488.
Boucher (G. G.), Neue Elemente im Gufseisen 723.
Boullanger (E.), Einw. d. Bierhefe auf d. Mark 1011.
Bourceau, Neues Reagens auf Hühnereiweifs 435.
Bourdakoff (V. J.) u. Hendrikoff (J. M.), Platin im Bezirk Goroblagodat 374.

Bourquelot (E.), Die oxydierten Stoffe, welche man bei Lebewesen antreffen kann 45. — Eigenschaften d. Indigcarmins 417.
Boutroux (L.) u. Genvresse (P.), Doppelchloride d. Cinchonamins 950.
Bouveault (L.), Konst. des Camphers 855.
Bowen (J. W.), Darst. von Seifenpulver 1126*.
Bracci (F.), Best. d. Acidität von Ölen 985.
Bragrock (W.), Darst. von Acetylengas 608*.
Braithwaite (J. O.), Analyse d. Cassiaöles 1162.
Braithwaite (O.), Verfälschung d. Tolubalsams 427.
Brandt (C.), Analyse d. Indigos 813.
Brandenburg (F.), Calcinier- oder Röstapp. 822*.
Brandenburg (K.), Ernährung mit Caseïnpräparaten 866.
Brandstätter (F.), Chemische Schulversuche 91.
Branner (J. C.), Gesteinszers. in Brasilien 680.
Brasseur (J.), siehe: Blattner (N.).
Braun (F.), siehe: Myers (J. E.).
Braun (J.) & Co., Wasserreinigungsapp. 824*.
Brauns (R.), Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt v. Mineralien, ihrer Zonenstruktur u. Ausscheidungsfolge 1111.
Brearley (H.), Modifikation der Cyanidtitration des Kupfers 1038. — Trennungen mit Alkaliacetaten 72. 531. 911. 988. 1158. 1159.
Brearley (H.) u. Leffler (R. L.), Best. d. Kohlenstoffs in Ferrochrom 67.
Bredig (G.), Wärmeleitung u. Ionenbewegung 513.
Breinl (F.) u. Hanofsky (K.), Verh. d. Baumwolle u. Schafwolle gg. Chlormagnesium- u. Chloraluminiumlsgg. 507.
Breitwieser & Co., Darst. v. Pflasterplatten 156*.
de Brereton Evans (C.), Äthylpropylpiperidoniumjodid 132.
Bretschneider (W.), Einw. schwefliger S. auf aromatische Hydroxylamine 36.
Breul (L.), Zuckergehalt des normalen Harnes 1153.
Briand (L.), Best. d. Weins. 919.
Briggs (W.), Synopsis of nonmetallic Chemistry [604].
Brittin (F. G. M.) und Glafs (B. W.), Gefrierenlassen v. Fleisch 924*.
Brockerhof (H.), siehe: Stoermer (R.).
de Broe (D. B.), Reinigung verflüssigter Gase 821*.
Bromwell (W.), Einw. v. Methylalkohol auf d. o-Diazotoluolsulfat 415.
Bromwell (W.) u. Meyer (J. L.), Temperaturerhöhung bei der Einw. v. Brom auf Fette u. Öle 914.
Bronnert (E.), Darst. v. Lsgg. v. Tetranitrocellulose 454*.
Brooke (A.), siehe: Snape (H. L.).
Brotzu (L.), Handelsweine v. Cagliari 991.
Brown (A. P.), Krystallisation d. Molybdänits 630.
Brown (H. T.) u. Pickering (S.), Wärmeerscheinungen, welche die Änderung des Drehungsvermögens v. frisch bereiteten Lsgg. gewisser Kohlehydrate begleiten 169. 464. — Thermochemie der Hydrolyse v. Kohlehydraten 169. 464.
Bruckner u. Jaensch, Zuckernachweisung in d. Pflanzenzelle 915.
Brühl (J. W.), Spektrochemie des Stickstoffs 81.
Brun (A.), Gabbros v. Arolla 380.
Bruner (L.), Löslichkeit überkalteter Fll. 515.
Bruni (G.), m-Dioxy-β-phenylcumarin 488. — Kryohydrate 566.
Brunner (H.), Quantitative Best. v. Kohlenstoff, Halogenen u. Stickstoff mittels Alkalipersulfaten 389.
Brunner (K.), Indolinone 1024.
Bruylants (J.), Zus. der Fleischextrakte 140.
de Bruyn (C. A. L.), Bequeme Form d. Pipette 722.
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Ekenstein (W. A.), Einw. d. Alkalien auf d. Zuckerarten 1105. 1173. 1174.
de Bruyn (Lobry) u. Van Ekenstein (W. Alberda), Einw. v. sd. W. auf Fruktose 1175. — V. Umwandlung d. Galaktose 1173. — VI. Glutose und Pseudofruktose 1174.
Bryant (E. G.), Fällung v. Kupfer durch Magnesium 407.
Brylinski (A.), Prüfung d. Indigos 913.
Buchböck (G.), Geschwindigkeit d. hydrolytischen Zers. d. Carbonylsulfids 168. — Molekulargewicht d. Ferrocyanäthyls 195.
Bucherer (A. H.), Elektromotorische Kraft u. Verteilungsgleichgew. 12. — Kritik d. Nernst'schen thermodynamischen Anschauungen [508].
Buchner (E.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 46. — Derivv. d. Cykloheptans 728.
Buechler (A.), Mittel zur Beseitigung v. Rost 1086*.
v. Bühler (E.), App. zum Sterilisieren u. Kühlen v. Fll. 536*.
Bürki (O.), Einfl. d. Individualität u. d. Fütterung auf d. Beschaffenheit d. Milchfettes 500.
Bulatoff (H.), siehe: Gustavson (G.).
Bull (B. S.), β-Oxycellulose 733.

Bullier (L. M.), Anw. d. Acetylens zur Beleuchtung 449.
Bunte (H.), Theorie des Gasglühlichtes 1123.
Burford (S. F.), Oleorefraktometer 232.
Burgmann (A.), Petroleum u. Erdwachs [451].
v. Burgwall (E.), siehe: Rothmund (O.).
Buriân (R.), Sitosterin 1028.
Burkhardt (B.), Die Abfallwässer u. ihre Reinigung [451].
Burt (F.), siehe: Carnegie (D.).
Busch (M.), o-Amidobenzylamine 276.
Buss (F.), siehe: Goldschmidt (H.).
Bussard (L.), siehe: Coudon (H.).
Busz (K.), Korund 630.
Buxhoevden (H.) und Tammann (G.), Hydrate d. Magnesiumplatincyanürs u. deren Löslichkeit 1139.

Cabot (G. L.), Löslichkeit von Kalk in Ggw. v. Natrium- u. Kaliumchlorid 176.
Cabrié (G.), Karburiervorrichtung 535*.
Cady (H. P.) u. Rüdiger (A. P.), Permanganatmethode zur Best. von Eisen 642.
Caldecott (W. A.), Zers. von Schwefelkies 58.
Calker, siehe: Van Calker.
Callendar (H. L.) und Barnes (H. T.), Veränderung d. elektromotorischen Kraft verschiedener Formen d. Clarkelements 1065.
Calvert (H. Th.), siehe: Cohen (J. B.).
Camerer (W.), Erforschung d. stickstoffhaltigen Bestandteile des menschlichen Urins 620.
Cameron (A.), Best. d. Phosphors. 886.
Campbell (E. D.) und Thompson (F.), Thermochemie d. Eisens u. Stahles 888.
Campbell (E. D.) u. Babcock (S. C.), Löslichkeit v. Phosphor im Stahl 1119.
Campbell (G. F.), s.: Osborne (Th. B.).
Campredon (L.), Best. d. Schwefels im Eisen 383.
Camus (L.), Einw. d. Lichtes auf d. Oxydation d. Farbstoffe d. Blutserums 423.
Camus (L.) u. Gley (E.), Beständigkeit d. Wirksamkeit d. Kälberlabs bei tiefen u. hohen Temperaturen 621.
Canrick (J.), Darst. von Verdauungsfermentpräparaten aus tierischen Organen 1085*.
Canzoneri (F.), Olivenöle 782.
Carles (P.), Verss. mit Handelsalbumin 710. — Die flüchtigen SS. d. Weines 817.
Carles (P.) u. Nivière (G.), Einfluſs d. Farbstoffe auf die Vergärung stark gefärbter Rotweine 922.
Carlinfanti (E.), Kryoskopie, angewendet auf die Milchanalyse 153. — Derivv. d. Pinakolins 1105.
Carnegie (D.) und Burt (F.), Wechselwirkung zwischen Ammoniumphosphat u. Sublimat 934.
Carnot (A.) u. Goutal, Anwendung v. Kupfersalzen zur Best. verschiedener Elemente im Eisen u. im Stahl 504. — Zustand d. Elemente im Eisen u. Stahl auſser C 516. 537.
Caro (N.) u. Frank (A.), Darst. v. Cyanverbb. aus Carbiden 654*.
Carpené (A.), Best. d. Zuckers in diabetischen Harnen 645.
Carpiaux (E.), Analyse v. 30 Erden vom oberen Congo 1080.
Carrara (G.), Elektrolytische Dissociation d. Methylalkohols 91.
Carrara (G.) u. Rossi (U.), Elektrische Leitfähigkeit einiger Basen mit gemischter Funktion 1042. — Katalyse d. Methylacetats mit Hilfe d. Salze 1068. — Energie gewisser Basen von gemischter Funktion 937.
Casadevante (M. F.), La Práctica del Análysis quimico en las Orinas [604].
Cassal (Ch. E.), Fälschungen in England 143. — Analysen von Wasser aus einer Austernfischerei 426.
Cassella (L.) & Co., Darst. v. braunen Beizenfarbstoffen 965*. — Darst. von Amidonaphtonitrilen u. Amidonaphtoëss. 968*.
Caton (G. J. J.), Mischen gasförmiger Körper 821*.
Causse (H.), Einw. v. Chloralhydrat auf Phenylhydrazin 111. 297.
Cavalli (A.), Nachw. d. Nickels in Ggw. v. Kobalt 684.
Cavezzali (G.), Bromjodsoole von Salsomaggiore u. Mutterlaugen d. K-Salinen 962.
Cazeneuve (P.), Das lösliche, oxydierende Ferment, welches das Brechen d. Weine bewirkt 76.
Cazeneuve (P.) u. Haddon, Kaffeegerbs. 351.
Cazeneuve (P.) u. Moreau, Neue aromatische, symmetrische Harnstoffe 113.
Cederncreutz (E.), siehe: Lunge (G.).
Cellarius, Farbenskala zur Ermittelung d. Zus. v. Mischfarben [1014].
Cesaris (P.), Nuovo Dizionario di Chimica, Farmaceutica, Materia medica, Terapeutica e Scienze affini [963].
Cesàro (G.), Mononitroisobutylglykol 179.
Chamberlain (W. E.), Einw. d. Nitrats u. Sulfats v. p-Diazotoluol auf Methylalkohol 413.
Chamot (E. M.), siehe: Dennis (L. M.).
Charitschkoff (K. W.), Naphtabildende Prozesse 213. — Schwefelverbb. d. Benzins v. Grosny 568. 881.
Charvet, siehe: Vassillière (E.).
Chattaway (F. D.) u. Stevens (H. P.),

Hydrolyse der Perthiocyanwasserstoffs. 193. — Reduktion d. Perthiocyanwasserstoffs. 478. 545.
Chauliaguet (J.), Hébert (A.) u. Heim (F.), Die wirksamen Bestandteile einiger Aroideen 368.
Chavant, siehe: Monterde.
Chavastelon (R.), Einw. von Acetylen auf Silbernitrat 256. — Bestimmungsmethode auf Acetylen 540.
Chemische Fabrik auf Aktien, Darst. eines p-Oxypiperidincarbonsäurederiv. aus Tropinon 157*. — Darst. acidylierter γ-Oxypiperidin- u. acidylierter n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonss. 654*. — Darst. v. Acidyl-γ-oxypiperidin- und Acidyl-n-alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern 655*. — Neue Formalindesinfektionsapp. 723.
Chemische Fabrik Landshoff & Meyer, Darst. v. Tribenzoylgallussäure 1064*.
Chester (A. H.), Caswellit 372.
Chevallier (A.) u. Baudrimont (E.), Dictionnaire des Altérations et Falsifications des Substances alimentaires [79].
Chicago Crescent Company, Darst. v. Versandthefe aus Koji 925*.
Chicote (C.), Alimentos y Bebidas [876].
Chittenden (G. B.), siehe: Ladd (S. B.).
Chittenden (R. H.), Klassifikation der Proteïnstoffe 1075.
Christensen (O. T.), Grundraek af den organiske Kemi [876].
Chruschtschoff (K. D.), Neue Elemente 329.
Chuard (E.), Zersetzungsprodd. des Calciumcarbids 430.
Chubb (H. R.), Filtrieren, Kondensieren u. Absorbieren v. Luft, Rauch od. anderen Gasen 822*.
Ciamician (G.) u. Piccinini (A.), N-Methylpyrrolidin 478.
Ciamician (G.) u. Plancher (G.), Einw. v. Jodäthyl auf α-Methylindol 120.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Die aromatischen Bestandteile des Sellerieöles 318. 1187. — Sedanons. 320. — Sedanols. und Sedanolid 362. — Zus. des Curcumins 498.
Cie. Internationale des Procédés Adolphe Seigle, Destillationsapp. 821*.
Cimatti (A.), siehe: Zanetti (C. U.).
Claassen (E.), Reinigung d. Cumarins 428.
Claessen (C.), Schädliche Schwefelverbb. im Moor d. Rittergutes Chinow 51.
Claflin (A. A.), Fabrikation u. Anww. d. Milchs. 338.
Claisen (L.), Isoxazolone 201. — Oxymethylverbb. 833. 889.
Claisen (L.) u. Haase (E.), Oxymethylen- u. Methenylderivv. d. Acetessigesters, d. Acetylacetons u. d. Malonsäureäthers 889.
Clarke (F. W.), A recalculation of the Atomic Weights [79].
Classen (A.), Darst. v. Estern d. Formaldehydverbb. d. Stärke 1016*. — Darst. v. Verbb. v. Stärke u. Gummiarten mit Formaldehyd 456*.
Claus (A.) u. Baumann (G.), Loretin 491.
Claus (A.), Kaufmann (Alex.) u. Taunay (G. J.), p-Oxychinolin-ana-sulfos. 493.
Claus (A.) u. Kaufmann (Ad.), Methylloretin u. Lorenit 493.
Claus (A.) u. Wallbaum (R.), Diazotierung höher substituierter Aniline u. die ihnen entsprechenden Benzonitrile 705.
Cleefe, siehe: Doyer van Cleefe.
Cleve (A.), Phenyltriazole 1148.
Cloetta (M.), Uroprots. 1154.
Clowes (F.) u. Coleman (J. B.), Quantitative chemical Analysis [1014].
Cochran (C. B.), Nachweis von fremden Fetten in Schmalz u. Butter 1161.
Cochran (J.), Emaillierverf. 453*.
Cockburn (G. B.), s.: Gardner (J. A.).
Coehn (A.), Elektrische Wanderung von Kolloiden 789.
Coenen (H.), Salze d. menschlichen Blutserums 422.
Cohen (E.), Meteoreisen v. Forsith 59. — Erklärung d. Abweichungen in d. Verlauf chem. Rkk. in Lsgg. 460. 562. — Photochem. Unterss. 652. — Meteorit von Laborel 682. — Meteoritenfall bei Madrid 682.
Cohen (J. B.), The Air of Towns [79]. — Best. d. festen Substanz in d. Luft 209.
Cohen (J. B.) u. Calvert (H. Th.), Einw. von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd auf Alkohole 743.
Cohen (J. B.) und Harrison (W. H.), Einw. aromatischer Amine auf Diacetylweinsäureanhydrid 732. — Einw. von Stickstofftetroxyd auf o- u. p-Nitrobenzylalkohol 744.
Cohn (L.), Schädliche Gase in Bergwerken, chem. Fabriken und ähnlichen Anlagen 821*.
Coleman (J. B.), siehe: Clowes (F.).
Collet (A.), Einw. v. Chloracetylchlorid auf einige aromat. Kohlenwasserstoffe in Ggw. von Aluminiumchlorid 26. — Gebromte Ketone 576. — Ketoester 585.
Colley (R. H.), siehe: Hugill (A. M.).
Collie (J. N.), Raumformel für Benzol 545. 615. — Siehe: Aston (E.). — Siehe: Lapworth (A.).
Colman (J.), Einw. v. Hydrazin auf Cumenylimidoäther 757. — Siehe: Lossen (W.).
Colson (A.), Cyanalde 937.
Colson (R.), La Plaque photographique [79].
Cominelli (A.), Compendio di chimica fisiologica [451].

Comstock (W. J.), Molekularanlagerung der Oxime mit Hilfe gewisser Metallsalze 297.
Conn, siehe: Gebr. Conn.
Conradson (P. H.), Nachweis v. Arsen u. Antimon 387. — Terpentinöl 449.
Cook (E. P.), Optische Drehrichtung der Asparagins. in wss. Lsgg. 894.
Coreil (F.), Analyse eines gerösteten Kunstkaffees 781.
Cormack (W.), App. für Dampfdest. 162.
Cossa (A.), Konst. der Platosemiamminverbb. 255. 728.
Coudon (H.) u. Bussard (L.), Die efsbare Kartoffel 526.
Cownley, siehe: Paul.
Cox (F. H.), siehe: Allen (A. H.).
Cox (H. Th.), siehe: Herkomer (H.).
Craandijk (M. M.), Best. der Trockensubstanz in Milch aus spez. Gewicht u. Fett, auf Grund der Fleischmann'schen Formeln 434.
Craig (G.), Gewinnung von Ammoniumnitrat 453*.
Crowley (J. T.), Freiwillige Verbrennung v. Melasse 648.
Credner (H.), Elemente d. Geologie [604].
Cremer (M.), Fettbildg. aus Eiweifs bei d. Katze 780.
Cripps (R. A.), Einfl. der Bors. auf die Thätigkeit d. Verdauungsfermente 500.
Crompton (H.), Osmotischer Druck und elektrolytische Dissociation 87. 562. — Molekulardrehungen optischer Salze 651. — Neutralisationswärmen von SS. und Basen 88. 563.
Cronheim (W.), siehe: Backhaus.
Crooke (J. J.), Gewinnung v. Gold und Silber 879*.
Crookes (W.), Diamanten 378.
Cross (Ch. F.), Darst. eines in W. löslichen Deriv. d. Cellulose, genannt „Viscoïd“ 655*.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Kohlehydrate d. Gerste 1028.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Smith (C.), Kohlehydrate des Getreidestrohes 544. 614. 1028.
Cross (W.), Eruptive Gesteine von den Leucithügeln 803.
Crossley (A. W.), Trennung v. Fettsäuren 151.
Curci (V.), Neues Buttersäureferment 621.
Curtiss (R. S.), Malonsäurederivv. 568.
Curtius (Th.) u. Reinke (J.), Flüchtige, reduzierende Substanz d. grünen Pflanzenteile 364.
Cushman (A. R.), Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Nickel u. Kobalt 434.
Czernik (G. P.), Natur d. Gase, ausgeschieden aus zwei Ceritmineralien 374. 674.
Daccomo (G.) u. Malagnini (G.), Kosin 1076.
Daconto (S.), Analisi chimiche delle Urine [80].
Dahl & Co., Darst. wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen u. β-Naphtol 159*.
Daïn (G.), Einw. einer Mischung v. Zink u. Bromisobutters. auf Furfurol 348. — Darst. d. α-Methylzimmts. 348. — Oxydation d. Phenyloxypivalinsäure 349. — Einw. einer Mischung v. Zink u. Bromisovalerianester auf Benzaldehyd 349. — Einw. einer Mischung v. Zink u. Brompropionsäureester auf Benzaldehyd 349.
Dales (B.), siehe: Avery (S.).
Dalmer (K.), Kontaktmetamorphose der Phyllite 1197.
Dancer (W.), Trennung v. Zinn, Arsen u. Antimon 224.
Danneel (H.), Elektrolytische Trennung v. Metallen 873.
Dannert (F.) und Zacharias (J.), Entfernung des Bleisulfates aus Sammlerelektroden 399*.
Danziger (K.), siehe: Hantzsch (A.).
Dastre (A.) und Floresco (N.), Neue Gallenfarbstoffe 1055.
Davis (W. A.), Gehalt der käuflichen Formaldehydlsgg. 342.
Dawson (H. M.), s.: Van't Hoff (J. H.).
Debus (H.), Genesis von Dalton's Atomtheorie 1129.
Deelemann (M.), Rk. d. Nährbodens auf d. Bakterienwachstum 1013.
Degener (P.), Einfl. d. Temperatur auf d. Acidität einiger SS. 936.
Dehérain (P. P.), Zus. d. Drainagewässer 623. — Fixierung und Nitrifikation des Stickstoffs in d. Ackererde 624.
Dehne (F.), Erhöhung der Keimungsenergie v. Rübenkernen 560*. — Bohrmaschine zur Entnahme v. Proben aus Zuckerrüben 927*.
Deissmann (G.), Colostrummilch 1057.
Delacroix, Antimonss. u. Antimoniate 995.
Delafontaine (M. M.), Trennung des Thoriums vom Zirkon 70. — Fergusonitmetalle 98.
Delaite (J.) u. Lonay (H.), Neue Theefälschung 783.
Delépine (M.), Formaldehyd 341. 969. — Trioxymethylen u. Paraformaldehyd 341. — Hydrobenzamid, Amarin und Lophin 523. 973. — Einw. v. Formaldehyd auf Amarin 971.
Delezenne (C.), Einw. d. Aalserums auf d. Koagulierung d. Blutes 423.
Demeler (C.), siehe: Paal (C.).
Denaeyer (A.), Verh. des Acetylens gg. Reagenzien 914. — Zus. der Fleischextrakte 1034.

Denecke (H.) & Co., Kühlvorrichtung 1084*.
Denigès (G.), Best. d. Caseïns in Milch 232. — Schneller Nachw. und Best. der Bors. in d. Milch 503.
Dennis (L. M.) und Chamot (E. M.), Didym 1133.
Dennstedt (M.), Vereinfachung d. organ. Elementaranalyse 381.
Dennstedt (M.) u. Göhlich (W.), Einfache Art d. Darst. v. Stickstoffwasserstoffs. 1093.
Depaire, Alkal. Verbb. im Kakao 153.
Derôme, s.: Durand-Claye (C. L.).
Deuther (J. A.), Elektrischer Ofen 155*.
Deutsche Thonröhren- u. Chamottefabrik, Rauchen der Oberfläche von Thonröhren 453*.
Devarda (A.), Best. d. Wirkungswertes d. Labpräparate 45. — Best. des Stickstoffs in Düngemitteln 64. — Fettbest. in d. Milch u. in d. anderen Molkereiprodd. 151. — Zus. d. Samen v. Runkelrüben 1029.
Deventer, siehe: Van Deventer.
Devisse (N.), Rösten v. manganhaltigen Carbonaten u. ihre Unters. 1120.
Dewar (J.), siehe: Fleming (J. A.). — Siehe: Moissan (H.).
Dewar (J.) und Fleming (J. A.), Dielektrizitätskonstanten gewisser organ. Körper 563. — Dielektrizitätskonstanten v. Metalloxyden 564.
Deycke u. Albers-Schönberg, Fortschritte auf d. Gebiete d. Röntgenstrahlen [1014].
Dickerson (E. N.) u. Suckert (J. J.), Trocknen v. Acetylengas 923*.
Dieckmann (W.), 1,2-Diketopentamethylen 199.
Diehl (A. F.), Behandlung v. Fellen und Häuten 535*. — Extraktionsverf. für Gerbstoffe 1064*.
Diehl (O. C.), siehe: Trowbridge (P. F.).
Diepolder (E.), Extraktionsapp. 458.
Dierks und Möllmann, Sterilisierapp. 536*.
Dieterich (E.), Decennium der Helfenberger Annalen [508].
Dieterich (K.), Gambirfluorescin u. Gambirkatechurot 50. — Hühnereiweifs 422. — Unters. von Kakaobutter 437. — Unters. der Balsame, Harze u. Gummiharze 647. 686. 814. — Wertbest. der Kolanufs u. d. Kolaextraktes 977.
Dietrich (R.), Sortieren d. Holzspäne für d. Cellulosefabrikation 927*.
Dietze (F.), Prüfung v. Acidum chromicum 71.
Dijken (D.), Molekularrefraktion u. Dispersion äufserst verd. Salzlsgg. 883.
Dixon (A. E.), Halogensubstituierte Säurethiocarbimide u. ihre Derivv. 195.
Dixon (H. B.) u. Russell (E. J.), Explosion v. Chlorperoxyd mit Kohlenoxyd 13. 92.
Dobbie (J. J.) u. Marsden (F.), Corydalin 183. 313.
Doelter (C.), Verh. d. Mineralien zu den Röntgen'schen X-Strahlen 598.
Dömens, Analysen englischer, Münchener u. Wiener Biere 236.
Dollfus (L.) u. Ganfser, Umwandlung natürlicher Farb- u. Gerbstoffe in neue Verbb. 160*.
Donath (E.) u. Ehrenhofer (W.), Gasvolumetrische Best. des Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl 61.
Donath (E.) und Haissig (M.), Technisches Ferrosilicium 717.
Donath (E.) u. Pollak (K.), Best. des Gesamtammoniaks im Gasw. 714.
Dootson (F. W.), siehe: Sell (W. J.).
Dorset (M.), s.: de Schweinitz (E. A.).
Down (E. R.), Einpökeln v. Fleisch 924*. — Gefäfsverschlufs 1083*.
Doyer van Cleefe (G.), Recoura's Unterss. über d. Farbenveränderung d. Chromisalze 99.
Drechsel (E.), Ein natürlich vorkommender Kieselsäureester 666.
Dresdener Molkerei Gebr. Pfund, Frauenmilch 924*.
Drewsen (V.), Vorrichtung zur Trennung v. Gasen u. Fll. unter Druck, insbesondere beim Sulfitkochprozefs 608*.
Drincourt (E.), Cours de Chimie [1014].
Dronier (P.), Elektrolyse im Schmelzflufs 606*.
Drossbach (G. P.), Luminescenz 324.
Drude (P.), Messung der Dielektrizitätskonstante u. d. elekt. Absorption 245.
Dubois (H. W.), siehe: Mixer (Ch. T.).
Ducru (O.), Elektrolytische Trennung d. Nickels u. Kobalts vom Eisen 911. 963.
Dünkelberg (F. W.), Wasser zu filtrieren 155*.
Düring (F.), Mineralstoffgehalt d. Vogelknochen 776.
Dürre (E. F.), Die Metalle und ihre Legierungen im Dienste der Heere u. der Kriegsflotten [784].
Dufau (E.), Einige bei hohen Temperaturen erhaltene, krystallisierte Doppeloxyde 938.
Duhem (P.), Die dauernden Änderungen u. die Thermodynamik 12. 249. 515. — Traité élémentaire de Mécanique chimique [963].
Duke (J. F.), Darst. von Selbstzündern für Leuchtgas 535*.
Dumont (J.), Dialyse von Alkalihumaten 190. — Verbesserung d. Humusbodens 958.
Dunham (E. K.), Bakteriolog. Wasserunters. 623.

Dunstan (W. R.) und Goulding (E.), Einw. von Alkylhaloiden auf Aldoxime u. Kctoxime 22.
Dunlap (F. L.) und Hill (H. B.), Binw. von Aluminiumchlorid und Benzol auf Mukochlorylchlorid, -bromylbromid und d. entsprechenden SS. 570.
Dunlap (F. L.) u. Phelps (J. K.), Einw. von Harnstoff u. primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid 262.
Dunnington (F. P.), Verbreitung d. Titans. 1112.
Dupont (F.), Gelbes Licht für d. Polarisationsapp. 321. — Viskosimeter 1091.
Dupont-Dennis (G.), Konservierung v. Gemüsen, Körner- und Hülsenfrüchten 558*.
Dupouy, Oxydierende Eigenschaften der Tierkohle 1094.
Dupouy (R.). Oxydationserscheinungen, hervorgerufen durch Milch 818.
Dupperay, siehe: Pellat (A.).
Dupré (A.), Feuersgefahr während des Transportes v. Bariumsuperoxyd 328.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe 511*.
Durand-Claye (C. L.), Derôme und Feret (R.), Chimie applique à l'Art de l'Ingénieur [80]. [583].
Dutoit (P.) u. Aston (E.), Beziehungen zwischen der Polymerisation fl. Körper u. ihrer dissociierenden Wrkg. auf den Elektrolyten 561.
Dutremblay und Lugan, Industrielle Darst. v. Sauerstoff 1117.
Dyer, Analysen v. japan. Ingwer 708.

Ebeling (H.), Vorrichtung zum Reinigen v. Fll. 398*.
Eber (W.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Ebert (H.), siehe: Wiedemann (E.).
Eckenroth (H.) u. Koerppen (G.), Derivv. d. o-Benzoësäuresulfinids 271.
Edinger (A.), Einw. v. Chlorschwefel auf aromatische Amine 1142.
Edler, siehe: Liebscher.
Effront (J.), Carubin 476. — Carubinase 477. — Carubinose 574.
Ehrenhofer (W.), siehe: Donath (E.).
Ehrhardt (R.), Einwrkg. v. Furfurol auf p-Diamine 734. — Einw. v. Furfurol auf aromatische Hydroxylamine 734.
Ehrich (E.), Handbuch der Bierbrauerei [1014.]
Eibner (A.), Äthylidendiphenamin 279.
Eichengrün (A.), Eisensomatose 977. — Protargol 978.
Eichhoff (P. J.), Captol 980.
Eijk, siehe: Van Eijk.
Einhorn (A.), Darst. hexahydrierter Benzylamincarbonss. 158*.
Einhorn (A.) und Heinz (R.), Orthoform 671.
Eisenlohr (H.), Paraffinbest. 147.
Eisenstadt (L.), Möglichkeit, die Darmfäulnis zu beeinflussen 424.
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Elbs (K.), Beziehungen d. Elektrochemie zur organ. Chemie 561.
Elbs (K.) u. Herz (A.), Elektrische Darst. d. Jodoforms 695.
Elbs (K.) u. Kratz (K.), Elektrolyse d. Trichloressigs. 475.
Ellenberger, Wertbest. v. Drogen und galenischen Präparaten 59.
Emerson (B. K.), Mineralien von Massachusetts 600.
Emgelen, siehe: Van Emgelen.
Emmerich (R.), Fortschritte u. Leistungen auf d. Gebiete d. Wasserunters. 382.
Emmerling (O.), Zers. von Fibrin durch Streptokokken 1012. — Bakteriologische Unters. über die Gärung des frischen Grases 1012.
Engel (R.), Parastannylchlorid 934. — Zinnss. 1138.
Engel (T.), Die wichtigsten Gesteinsarten d. Erde [80].
Engels (J.), Regulierbare Abmeſsvorrichtung für d. Materialien zur Brikettfabrikation 608*.
Engler (C.), Entstehung des Erdöles 1046.
Engler (C.) und Lehmann (Th.), Bildg. v. Olefinen, Naphtenen u. Benzolkohlenwasserstoffen 1046.
Engler (C.) u. Wild (W.), Aktivierung d. Sauerstoffs u. Superoxydbildg. 472.
Erdmann (E.), Färben v. Haaren mittels p-Amidodiphenylamin 511*. — Nelkenöl 951.
Erdmann (H.), Quantitative Analyse mit Hilfe d. Telephons 215. — Unterss. üb. d. Bestandteile des Rosenöles und verwandter äther. Öle 706. — Darst. des Mentholcarbonats 708. — Notizen zu d. vorstehenden Arbeiten 708.
Erdmann (H.) u. (E.), Darst. u. Eigenschaften d. reinen Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ 706.
Erdmann (H.) u. Huth (P.), Charakteristische Derivv. d. Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ 706. — Vork. u. Nachw. des Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$, in äther. Ölen 707.
Erlenmeyer jr. (E.), Die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen 298. — Bildg. d. Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd 298. — Spaltung des Isohydrobenzoins in optisch-aktive Komponenten 299.
Erxleben (W.), Darst. künstlicher Blumen 964*.
Escales (R.), Darst. von Aluminiumchlorid 97.

Eschbaum (F.), Haltbarkeit v. Jodkaliumlsgg. 49.
Eschenbach (G.), siehe: Gabriel (S.).
Eschenbacher (A.), Die Feuerwerkerei oder die Fabrikation d. Feuerwerkskörper [80].
Etaix (L.) und Freundler (P.), Aktives Methylbutylendiamin 798.
Étard (A.), Spaltung d. Hauptabsorptionsstreifens der Chlorophylle 207. — Les nouvelles Théories chimiques [820]. — Siehe: Moissan (H.).
Etievant (J.), Fälschungen in Frankreich 144.
Euler (W.), Synthese u. Konst. d. Isoprens 739.
Evans, siehe de Brereton Evans.
Ewell (E. E.), Kühler für Dest. von Fll. mit niedrigem Siedepunkte 4.

Fabrice (G.), siehe: de Negri (G.).
Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darst. von Citronens. durch Gärung 160*. — Darst. von naphtalinsulfosauren Diazonitrobenzolen 454*.
Fabriques de Produits Chimiques, Darst. aromatischer Aldehyde 1166*. — Darst. v. künstl. Moschus 1166*.
Fabris (G.), Best. d. Glycerins in süfsen Weinen 917. — S.: Villavecchia (V.).
Fabris (G.) u. Severini (O.), Zus. der italienischen Mehlsorten 782.
Fairbanks (H. W.), Zinnlagerstätten v. Temescal 599.
Fajans (L.), Einführung in die Praxis d. Fettindustrie [80].
Famulari (S.), Waschflasche 657.
Faraday (M.), Experimentalunterss. über Elektrizität [534].
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. v. Salzen d. Tetrazoverbb. d. Diphenylreihe mit β-Naphtoltrisulfoss. 456*. — Darst. v. aromatischen Phenolen mit der im Kern sitzenden Gruppe 509*. — Darst. einer alkalilöslichen Benzoylverb. d. Gallussäureanhydrids 509*. — Erzeugung v. Polyazofarbstoffen 510*. — Darst. wasserlöslicher basischer Azinfarbstoffe 511*. — Isolierung jodhaltiger Verbb. aus Spongien, Laminarien, Fucusarten u. ähnlichen Gewächsen 654*. — Darst. v. Codeïn 656*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe 688*. — Darst. Baumwolle direkt färbender sekundärer Disazofarbstoffe 688*. — Darst. v. Salzen v. Diazo- und Tetrazoverbb. mit β-Naphtolsulfosäuren 1062*. — Darst. neuer sekundärer Disazofarbstoffe 965*. — Darst. von stickstoffhaltigen Leukosulfoss. d. Anthracenreihe 966*. — Darst. von Sulfoss. stickstoffhaltiger Anthracenfarbstoffe 966*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen d. Anthracenreihe 966*.
Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brüning, Darst. von Diacetyl-p-äthylamido- und -methylamidophenol 1063*. — Darst. aromatischer Aldehyde 1063*. — Darst. eines Oxycamphers 157*. — Darst. v. Homologen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amidopyrazolons 455*. — Darst. von Diamidonaphtolsulfoss. 455*. — Darst. v. α-Naphtylamindisulfos. aus α-Nitronaphtalin u. schwefligsauren Salzen 455*. — Darst. aromatischer Aldehyde 456*. — Darst. direkt färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure 510*. — Darst. v. wasserlösl. Safraninazofarbstoffen 510*. — Darst. alkali-, walk- u. lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser 511*. — Darst. von Brenzkatechinkohlensäurederivaten 654*. — Darst. von 1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dimethyl-4-dialkylamidopyrazolon 654*. — Darst. v. p-Amidophenyldimethylpyrazolon 967*. — Färben von Halbwolle mit basischen Azofarbstoffen 1127*.
Farnsteiner (K.), Gewichtsanalytische Zuckerbest. 435.
Farrell (F. J.), siehe: Bentz (E.).
Farrington (E. H.), Nachw. v. Bors. in d. Milch 70.
Fassbender (F.), siehe: Werner (A.).
Fassbender (G.) u. Kern (J.), Ursache d. niedrigen Jodzahl v. Leinkuchenfetten 146.
Faxon (W. A.), siehe: Rolfe (G. W.).
v. Fedorow (E.), Der Granat v. d. Turjinsk'schen Gruben 377. — Symmetrielehre 628. — Theorie d. Thermodynamik d. Krystalle 628.
Fehr u. Wolff, Trockenapp. 1083*.
Feist (F.), Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung 759.
Fellner, siehe: Pieper (C.).
Fellner u. Ziegler, Drehbare Trommel 821*. — Waschapp. für Gase 1083*.
Fenyvessy (B.), siehe: v. Vamossy (Z.).
Ferchland (P.), siehe: Werner (A.).
Feret (R.), siehe: Durand-Claye (C. L.).
Ferreira da Silva (A. J.), Tratado de Chimica elementar [80].
Fesenmeyer, siehe: Köster.
Feussner (K.), Die Ziele d. neueren elektrotechnischen Arbeiten d. physikalisch-technischen Reichsanstalt [534].
Fichter (F.) u. Gully (E.), δ-ε-Heptens. 838.
Fichter (F.) u. Langguth (W.), α-Oxy-α-methyladipins. u. δ-ε-Hexens. 838.
Filehne (W.), Pyramidon 528.
Fileti (G.), Derivv. d. Behens. 1101.
Fileti (M.) u. de Gaspari (A.), Einw. v. Zink auf Chlormethyläther 1104.

Filsinger (F.), Jodzahl der Kakaobutter 395. — Mehlschokoladen 781. — Marzipanprüfung 985.
Findlay (A.), siehe: Japp (F. R.).
Finkler (D.), Gewinnung v. Eiweifssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Körpern 1015*.
Finlay (F.), Darst. v. Cyaniden u. Sulfocyaniden 454*.
Fiquet (E.), Einw. d. Albumosen u. Peptone bei subkutanen Einspritzungen 580.
Fireman (P.), Einw. einiger Äther auf Phosphoniumjodid 22.
Fischer (A.), Vorlesungen über Bakterien [1014]. — Siehe: Goldschmidt (H.).
Fischer (B.), Prüfung v. Nahrungs- und Genufsmitteln 228. — Fälschungen in Deutschland 782. — Siehe: Thiem (H.).
Fischer (C.), siehe: Knoevenagel (E.).
Fischer (E.), Taschenbuch für Pflanzensammler [820].
Fischer (Em.), Phenylhydrazone d. Aldehyde 112. — Darstellung alkylierter Harnss. 157*. 456*. — App. zum Erhitzen und Bewegen 164. — Kondensationsprodd. des Formaldehyds 613. — Synthese des Theobromins 737. — Die beiden Methyltrichlorpurine 750. — Trichlorpurin 1004. — Synthese d. Hypoxanthins, Xanthins, Adenins u. Guanins 1005. — Direkte Darst. d. Tetraalkylharnss. aus Harns. 1016*. — Synthese d. Heteroxanthins u. Paraxanthins 1108.
Fischer (E.) u. Ach (L.), Oxydichlorpurin 1002.
Fischer (E.) u. Penney (Ch. G.), Amalgamator 879*.
Fischer (F.), Bestimm. des Schwefels im Leuchtgas 63. — Gasunters. 216. — App. zur Best. d. Brennwertes v. Gasen 1169.
Fischer (O.), Harmin u. Harmelin 1184.
Fischer (O.) u. Giesen (C.), Einw. von Basen auf Aposafranin 1149.
Fischer (O.) und Hepp (E.), Einw. von Chlorphosphor auf Rosindon und Aposafranon 768.
Fisher (W. W.), Class-book of elementary Chemistry [80].
Fittig (R.), Einw. v. Säureanhydriden auf SS. u. deren Salze 839.
Fiumi (J.), Absorption d. Ammoniakgases durch W. 322.
Flatow (Ph.), Cumenylimidoäther 756.
Flatow (R.) u. Reitzenstein (A.), Xanthinbasenbest. im Harn 145.
Fleischer (J.) u. Stemmler (K.), Kühlraum 1084*.
Fleischmann (W.), Lehrbuch d. Milchwirtschaft [1014].
Fleming (J. A.), siehe: Dewar (J.).
Fleming (J. A.) u. Dewar (J.), Dielektrizitätskonstanten gefrorener Elektrolyte 565.
Flemming (H.), Darst. v. Lacken 158*.
Fleurent (E.), Einw. der Salpeters. auf Kaliumkobaltcyanid 999.
Fleury (G.), Zers. d. Jodoforms durch d. Licht 613.
Flint (A.), Stercorin 777.
Florence (A.), Nachw. v. Samenflecken 1161.
Floresco (N.), siehe: Dastre (A.).
Fock (A.), Löslichkeit v. Mischkrystallen 710.
Foerster (F.), Kupfervoltameter 5. — Theorie d. Bleisammlers 166. — Darst. d. Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse 468. — Elektrolytische Abscheidung d. Nickels aus d. wss. Lsgg. seines Sulfats oder Chlorids 876. 1120.
Foerster (O.), Citratlöslichkeitsverhältnisse v. Thomasschlacken 65.
Folin (O.), Urethane 23. — Sogenanntes tierisches Gummi 775.
Folkerts (J. H.), Darst. v. Hefe 160*.
Folkman (F.), Tonometrische Untersuchungsmethode für Lsgg. 170. 690.
Foote (H. W.), siehe: Penfield (S. L.). — Siehe: Pratt (J. H.). — Siehe: Wells (H. L.).
de Forcrand, Bildungswärme der Natriumacetylene 19.
de Forcrand u. Thomas (S.), Bildung gemischter Hydrate d. Acetylens 474.
Forel (S.), Dest. von technisch reinem Benzol 26.
Forster (A.) und Riechelmann (R.), Vorprüfung v. Käse 1060. — Best. des Caffeïns im Kaffee 436.
Forster (M. O.), Campheroxim 761.
Fortey (E. C.), Hexanaphten und seine Derivv. 540.
Fouard, siehe: Lezé.
Fowler (W. M.), Filter 1083*.
Fraenkel (A.), siehe: Ulzer (F.).
Fränkel (M.), Trimethylen-p-tolyldiamin u. p-Jodpropylamin 1144.
Fränkel (S.), Spaltungsprodd. d. Eiweifses bei d. Verdauung 866.
Framm (F.), Spez. Drehung d. β-Glutins 775.
Franchimont (A. P. N.), Schmelzpunkt organischer Substanzen 256. — Die aliphatischen Nitramine 477.
Franck (L.), Bildung von Metallsulfiden durch mechanische Einw. 18. — Diamantähnliches kohlenstoffreiches Siliciumcarbid 251. — Cyanstickstofftitan 255. — Unters. eines interessanten Hochofenerzeugnisses 378. — Gebrauch und Abnutzung v. Aluminiumgeräten im Haushalte 989.
Franck (M.), siehe: Marboutin (F.).
Francke (B.), Einw. von Chlor auf m-o-Amidoxy-m-xylol u. o-Diamido-m-xylol 291. — Siehe: Bergmann (F.).

Francke (K.), Darst. v. Salpeters. nach Dr. Valentiner's Verf. 488.
François (M.), Bestim. des Aldehyds im Äther 144.
Frank, Eine neue Kartoffelkrankheit 872.
Frank und Moerk, Farbenrkk. einiger synthetischer Arzneimittel 913.
Frank (A.), siehe: Caro (N.).
Frank (A.), siehe: Hilbert (H.).
Franke (F.), Deckelverschlufs für Rohre, Retorten etc. 820*.
Franke (M.), siehe: Hellriegel (H.).
Frasch (H.), Gewinnung v. Gold, Silber, Platin etc. 1085*.
Frentzel (J.), Quelle d. Muskelkraft 779.
Frenzel (A.), siehe: Penfield (S. L.).
Frenzel (K.), Frits (S.) u. Meyer (V.), Entwicklung von Sauerstoffgas bei Reduktionen 1131.
Frerichs (G.), siehe: Beckurts (H.).
Fresenins (C.) und Popp (G.), Best. d. Bors. in Fleischwaren 69.
v. Freudenreich (E.), Die Erreger der Reifung bei d. Emmenthaler Käse 187. 622.
Freund (M.), Thebaïn 314. — β-Benzoylisonikotins. 768.
Freund (M.) und Göbel (E.), Einw. von Essigsäureanhydrid auf Thebaïn 317.
Freund (M.) und Michaelis (H.), Einw. v. verd. Salzs. auf Thebaïn, Thebenin und seine Salze 317
Freundler (P.), Darst. des Furfurans 25. 269. — Zers. d. Erdalkalipyromukate 268. — Kohlenwasserstoff C_8H_4 269. — Krystallographische Identität v. Rechts- u. Linksasparagin 1108.
Freundler (P.) siehe: Etaix (L.).
Frew (W.), Analyse von Würzen, Bieren und anderen Braumaterialien 148.
Friedel (G.), Calciumchloraluminat 56.
Friedheim (C.), Leitfaden für die quantitative chem. Analyse [80].
Friedländer (J.) und Tammann (G.), Krystallisationsgeschwindigkeit 884.
Friedländer (P.), s.: Blumenfeld (S.).
Friedländer (P.) und Neudörfer (J.), Ketocumaran 118.
Friedländer (P.) und Schnell (L. C.), Ketone d. Phloroglucinreihe 854.
Friedländer (P.) und Taussig (R.), Einige Sulfoss. des α-Naphtols 305.
Friedrich (M.) und Glafs, Abwasserreinigung 607*.
Friedrichs, siehe: Greiner.
Friis (F.), Lunde, Holm, Petersen, u. m. Einfl. d. Futters auf d. Beschaffenheit d. Butter 432.
Frischmuth (M.), Gummi aus Ammoniakum 979. 1078. — Weizenkleieextrakt 1033.
Friswell (R. J.), Einw. v. Licht auf eine Lsg. v. Nitrobenzol in konz. Schwefels. 547. — Nitrierung von Toluol 547. — Schmelzpunkt, Siedepunkt u. spez. Gew. d. Nitrobenzols 547. 615.
Fritzsch (P.), Darst. v. Rhodaminsulfoss. d. m-Alkyloxyphtalss. 160*. — Kondensationsprodd. des Chlorals mit d. alkylierten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern 583. — Umwandlung des Pentachloracetons in Trichloranyls. u. Monochlormalons. 969.
Frits (S.), siehe: Frenzel (K.).
Fritzsche (F.) und Co., Anstrichfarbe 928*. — App. zur Gewinnung v. in Abwässern in geringen Mengen vorhandenen Substanzen 1085*.
Fritzsche (P.), Künstl. Alkohol 441. — Best. von Rufs in Schornsteingasen 640. — Die Unterss. u. Bewertung d. Brennstoffe [1125].
Froelich (E.), Darst. eines Kondensationsprod. aus β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfos. und Paraldehyd 1064*.
Fronstein (M.) u. Mai (J.), Gewinnung eines ca. 50% Thorerde enthaltenden Materials aus Monazitsand 1087*.
Frosterus (B.), Kugelgranit v. Kangasniemi 676.
Fuchs (F.), siehe: Lossen (W.).
Fuchs (F.) und Schiff (F.), Best. der Gasausbeute aus Calciumcarbid 1060.
Fürbringer (J.), Transportvorrichtung für d. Brenngut 923*.
Funk (R.), siehe: Mylius (F.).

Gabba (L.), Manuele del Chimico e dell' Industriale [876].
Gabriel (S.) und Eschenbach (G.), Darst. des Allylamins 22. — Derivv. d. Acetophenons 29. — Bromäthylamin u. Vinylamin 1107.
Gadamer (J.), Darstellung von Gärungsmilchs. 937. — Sinigrin 1074. — Sinalbin 1074. — Sinapin 1074. — Sinapins. 1075.
Gaedke (W.), Aufschliefsen v. gerösteten Kakaobohnen 924*.
Gallinek (A.), Das m-, bezw. p-Amido-α-methylbenzimidazol 758.
Ganfser, siehe: Dollfus (L.).
Gantter (F.), Neuer Heifswassertrockenschrank 163.
Gardner (J. A.), siehe: Marsh (J. E.).
Gardner (J. A.) u. Cockburn (G. B.), Oxydation v. Fenchon 301.
Gardeur (A.), Triphenyläthanon 660.
Garino (E.), siehe: Ampola (G.)
Garnier (J.), Fl. des geschmolzenen Nickels 331.
Gartenmeister (R.), Darst. fester. benzinlöslicher Seifen 559*.
Garvey (M.), siehe: Knoevenagel (E.).

Gasch (E.), Drei-Kammer-Schachtofen 923*.
de Gaspari (A.), Chlormethyläthyläther 1105.
de Gaspari (A.), siehe: Fileti (A.).
Gassmann (Ch.), Konst. d. Chinaalkaloide 132. — Anw. d. organ. Lösungsmittel im Zeugdruck 651.
Gassmann (Ch.) und George (H.). Kuppelung v. Diazoderivv. mit Phenolen 588.
Gattermann (L.) und Koch (J. A.), Synthese aromatischer Aldehyde 348.
Gatti (G.), Das Lecithin in d. Renalstrumen 1031.
Gaudin (J.), Anw. von Mennige in Bleiglätte 427.
Gauharon (J. L.), Reinigung geschmolzener Metalle 879*.
Gauhe (E.), siehe: Kehrmann (F.).
Gaule (J.), Resorption von Eisen u. Synthese von Hämoglobin 670.
Gautier (A.), Begrenzung chem. Rkk. 174. — Rolle, welche die Humussubstanzen bei der Fruchtbarkeit d. Bodens spielen 190.
Gautier (A.) und Hélier, Färbung von Gläsern durch direktes Eindringen von Metallen oder Metallsalzen 72.
Gautier (A.) und Hélier (H.), Einw. d. Lichtes auf Gasgemenge 12; auf Mischungen von Chlor u. Wasserstoff 173.
Gay (P.), Vergleich des Nährwertes und d. Ausnutzung v. ausgelaugten Schnitzeln und Futterrüben 961.
Gayon (U.), siehe: Vassillière (G.).
Gebr. Conn, siehe: Zarges (W.).
Geelmuyden (H. Ch.), Aceton als Stoffwechselprod. 779.
Geerligs (H. C. P.), Zuckergehalt einiger tropischer Früchte 771.
Geigy (J. R.) und Co., Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2,5-disulfos. 159*. — Darst. von Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels as-m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd 510*. — Darst. alkaliechter grüner Farbstoffe d. Malachitgrünreihe 1128*.
Geitel (A. C.), Einw. von Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen 474. — Zers. d. Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. Wasser 475.
Gelder, siehe: Van Gelder.
Gelm (G.), Bestandteile d. Mostes auf d. Gärung 507. — Sterilisierung d. Mostes mit Formalin 507. — Irrtümer bei der Best. d. trockenen Extraktes d. Weine 646.
Genequand (P.), siehe: Pictet (A.).
Gentil (L.), Amylalkoholbildung in den technischen Gärungsprozessen 622.
Genvresse (P.), Ein isomeres Diphenylendisulfid 299.
Genvresse (P.), siehe: Boutroux (L.).
Genvresse (P.) und Société Chimique des Usines du Rhône, Darst. eines braunroten Farbstoffes aus Diphenylendisulfid 511*.
George, siehe: Monterde.
George (H.), siehe: Gassmann (Ch.).
Georges, Caffeïnbest. mit Natriumsalicylat 506.
Gerber, Ätherische Öle und künstliche Riechstoffe 1186.
Gerber (C.), Rolle d. Gerbstoffe in den Pflanzen 43. — Reifen d. Früchte 43. — Umwandlung der Zuckerstoffe in Öl bei d. Oliven 1152.
Gerhard (K.), Alkaloide der schwarzen Lupine 554. — Alkaloide d. perennierenden Lupine 554. — Alkaloide d. Samen v. Lupinus affinis, Lup. albo-coccineus, Lup. Cruikshanksi, Lup. Moritzinans, Lup. Mutabilis, Lup. pubescens 554.
Gesellschaft für chemische Industrie, Darst. von substantiven Polyazofarbstoffen 159*. — Überführung der Nitroamidophenolsulfos. in blaue, beizenfärbende Monoazofarbstoffe 967*.
Geserich (A.), Darst. von Sprengstoffen 928*.
Gfall (J. A.), Behandlung d. Malzes 925*.
Giacosa (P.), der Hämoglobingehalt des Blutes in grofsen Höhen 774. — Käselab v. Carthamus tinctorius 1054.
Gibson (J.), Chem. Wirkung d. Lichtes 249.
Gielis (H.), Leuchtgasbereitung 535*.
Gieseke, siehe: Stoermer (R.).
Giesel (F.), siehe: Liebermann (C.).
Giessen (C.), siehe: Fischer (O.).
Gigli (T.), Best. d. Halogene 806.
Gil (J. C.), Elementos de Analisis quimico-cualitativo-mineral [1015].
Giles (W. B.), Vanadin im Rutil 1111.
Gilles (W. S.) und Renwick (F. F.), δ-Ketopins. u. Camphoyls. 549.
Gillespie (A. L.), Verh. d. Verdauungskanales unter verschiedenen Bedingungen 778.
Gilpin (J. E.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Anilin u. seine Salze 37.
Gin und Leleux, Darst. künst. Rubine 880*.
Ginsberg (A.), Einw. von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole d. Terpenreihe 417. — Geschichte d. Terpinhydrats und Sobrerols 419. — Cis-trans-Isomerie d. Terpenreihe 420.
Gintl, (F.), Das Sekret des nüchternen Magens und sein Verhältnis zur kontinuierlichen Saftsekretion 209.
Giunti (L.), Oxydierbarkeit d. Oxals. 1032.
Giustiniani (E.) und Scognamiglio (G.), Nozioni di Analisi chimica qualitativa [604].

Gladstone (J. H.) und Hippert (W.), Durchlässigkeit von Elementen von niedrigem Atomgewicht für Röntgenstrahlen 1044. — Molekularrefraktion gel. Salze u. Säuren 459. 561.
Glahn (C. J.), Fabrikation aller Haus-. Schmier-, Toilette- und medizinischen Seifen [604].
Glaser (C.), Anw. d. Natriumsuperoxyds zur Trennung v. Eisenoxyd und Thonerde 715.
Glas, siehe: Friedrich (M.).
Glaſs (B. W.), siehe: Brittin (F. G. M.).
Gley (E.), Gew. v. Jod in d. Nebenschilddrüsen 620. — Siehe: Camus (L.).
Glogauer (R.), siehe: Hantzsch (A.).
Glücksmann (K.), siehe: Přibram (R.).
Gnehm (G.), Anthracenfarbstoffe [820].
Gnehm (R.), siehe: Meyer (R.).
Gnehm (R.) und Bänziger (E), 2,5-Dichlorbenzaldehyd 203.
Godos (L.), Manual de Fabricacion industrial de chocolate [1125].
Goebel, siehe: Pinner (A.).
Göbel (E.), siehe: Freund (M.).
Göckel (H.), App. für Löslichkeitsbest. in siedenden Fll. 401. — Extraktionsapp. 1169.
Göhlich (W.), siehe: Dennstedt (M.).
Götz (F. L.), Fehler u. Mängel d. Weine u. ihre Beseitigung [451].
Goetze (B.), siehe: Beckmann (E.).
Götze (K.), siehe: Peiffer (Th.).
Goff, Best. v. Glucose im Harne mit Methylenblau 1062.
Goisot, siehe: Pellat (A.).
Goldenberg (M.), s.: Kehrmann (F.).
Goldschmidt (H.) und Buss (F.), Bldg. d. Azofarbstoffe 850.
Goldschmidt (H.) u. Fischer (A.), Die isomeren Carvylamine 849.
Goldschmidt (H.) und Wachs (C.), Anilidbldg. 1146.
Goldschmidt (K.), Einw. v. Formaldehyd auf p-Phenetidin und p-Anisidin 38. — Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff 194. — Wasserlösliche Urate organ. Basen 529. — Harnstoffbest. mittels Formaldehyd 531. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Protokatechualdehyd und p-Phenetidin 656*. — Darst. von Kondensationsprodd. aus Protokatechualdehyddimethyläther und Opians. mit p-Phenetidin 656*. — Darst. eines Farbstoffes aus Methylal u. as-Methylphenylhydrazin 687*. — Methylenharnstoff 736.
Goldschmidt (V.), Entwicklung d. Krystallformen 627.
Goldschmidt (G.) und Knoepfer (G.), Kondensationen mit Phenylaceton 744.
Goldsmith (E.), Vulkanische Prodd. von den Sandwichsinseln 678.
Gomberg (M.), Tetraphenylmethan 858.
Gonnard (F.), Calcitkrystalle aus dem Tunnel von Collonges 56.
Gorbunoff (Th.), siehe: Kondakoff (J. R.).
Gordon (V.), Überführungszahlen d. Kadmiums in wss. Lsgg. 514.
Gorter (K.), Bestandteile der Wurzel v. Baptisia tinctoria 429. 709. 1077.
Gottheimer (A.), Harngifte und Urämie 1077.
Gottlieb (R.), siehe: Bondzynski (St.).
Goulding (E.), siehe: Dunstan (W. R.).
Gourwitsch (L.), Anww. der Elektrolyse auf d. organ. Chemie 8.
Goutal, siehe: Carnot (A.)
Graber (H. V.), Vesuvian v. Friedeberg 1111.
Grabowski (G.), siehe: Lossen (W.).
Graebe (C.) und Blumenfeld (S.), 1-Derivv. d. Anthrachinons u. Anthracens 126.
Graetz (L.), Elektrochem. Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln 786. — Kurzer Abriſs d. Elektrizität [876].
Graff (G.), siehe: Unger (O.).
Graff (W.), Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lsg. 156*.
Grahn (F.), Geschichte d. Grundwasserenteisenung 139.
Grambow (L.), Erhöhung d. Zähigkeit v. Stahl 452*.
de Gramont (A.), Spektren der Verbb. 787. — Dissociationsspektren geschmolzener Salze 788.
Grande (E.), Dibromierter Dimethyläther d. Phenolphtaleïns 663.
Grandval (A.), siehe: Lajoux (H.).
Gray (G. W.), siehe: Remsen (J.).
Gray (Th.), Die isomeren Dibromäthylene 257. 568.
Gredt (P.), siehe: Gervais (E.).
Greiner & Friedrichs, Neue Wasserstrahlluftpumpe 657.
Grenet (L.), Experimentaluntersss. über Gläser 717.
Griessmayer (V.), die Proteïde der Getreidearten [533].
Griffiths (A. B.), Coleopterin 366.
Grinberg (S.), siehe: Haber (F.).
Grist (Ch. J.), Darst. wasserdichter Überzüge 534*.
Groneberg (M.), siehe: Lossen (W.).
Grosfils (P.), Erhitzen u. Aufschlieſsen v. Getreidekörnern 925*.
Gross (Th.), Chem. Zerlegbarkeit des Schwefels 537.
Grosse (O.), Zus. u. Ursache d. Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken 1039.
Grünhut (L.), Untersuchungsmethoden v. Fleischextrakt 141. — Die Chemie d. Weines [604].

Grünwald (F.), Dreiteilige Sammlerelektrode 399*. — Darst. u. Anw. d. Akkumulatoren [1015].
Grüss (J.), Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz 363. 665. 903.
Grützner (B.), Best. der Nitrite und der Untersalpeters. 384.
Grützner (P.), Caseïnausfällung 777.
Gruner (P.), Energetik 693.
Guareschi (I.), Einführung in d. Studium d. Alkaloide [80]. — Synthesen v. Pyridinverbb. 664.
v. Gümbel (C.W.), Grünerde vom Monte Baldo 632.
Guerbet, p-Xylylessigs. oder Dimethyl-1,4-phenetyls-2. 411.
Guerchgorine (J.), s.: Guye (Ph. A.).
Guérin (G.), Eine organische, manganreiche Verb. aus d. Holzgewebe 594.
Güttler (W.), Darst. einer formbaren, gut haftenden Schmelzmasse 1087*.
Guichard (M.), Reduktion v. Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff 407. 470.
Guinchant (J.), Etude sur la Fonction acide dans les Dérivés méthéniques et méthiniques [820].
Gully (E.), siehe: Fichter (F.).
Gundlich (Ch.), s.: Lesinsky (J.).
Gustavson (G.) und Bulatoff (H.), Bildg. v. Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid 696.
Gustavson (G.) u. Popper (O.), Konst. v. Pentaerythrit 694.
Guthzeit (M.), Additionsprod. von Anilin an Dicarboxylglutakonsäureester 483.
Guttmann (O.), Füllkörper für Reaktionsapp. 820*.
Guye (Ph. A.) und Guerchgorine (J.), Drehungsvermögen d. aktiven isomeren Körper 690.
Guyot siehe: Haller (A.).

Haagn (E.), Der innere Widerstand galvanischer Zellen 81.
Haarmann & Reimer, Darst. von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol 1166*.
Haas (B.), Weinanalyse 685.
Haase (E.), siehe: Claisen (L.).
Haber (F.) u. Grinberg (S.), Elementaranalyse v. Kohlen 713.
Habert (P. C.), Neue Zeolithvorkommnisse in den Tiroler Centralalpen 376.
Haddon, siehe: Cazeneuve (P.).
Hadfield (R. A.), Zähemachen v. Manganstahlgüssen 607*.
Hähnlein (K.), Oberflächenkondensator 1083*.
Haertel (F.), siehe: Paal (C.).
Haertel (H.), Differentialdiagnose zwischen Kohlendunst- u. Leuchtgasvergiftung 529.
Häusermann (E.), Assimilation des Eisens 1032.
Hagemann (O.), Rationelle Ernährung der Kühe 1081.
Hagenmüller (Ch.), Faſsausbrenner 653*.
Haissig (M.), Dichten von Benzol und Toluolmischungen 1175. — siehe: Donath (E).
Hake (H. W.), Absorption v. Feuchtigkeit durch zerflieſsliche Substanzen 537.
Hall (V. J.), Unters. über d. Fällung des Eisenhydroxyds 253. — Fettextraktor 657.
Haller (A.) u. Guyot, Sulfos. der Dimethylamidobenzoylbenzoësäure 300. — Phtalgrün 547. — Symmetrisches Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol und das entsprechende Oxanthranol 591. — Synthesen mittels d. o-Phtalyltetrachlorids 973.
Haller (A.) u. Minguin, Höhere Homologe d. Camphersäuremononitrils 303.
Halphen (G.), Rk. d. Baumwollensamenöles 1161.
Halske, siehe: Siemens.
Hamberg, Krystallform des Platoäthylsulfinjodids 609.
Hamburger (H. J.), Best. d. osmotischen Spannkraft d. Blutserums 365.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hammann (C. H.), Darst. von farbigen Mustern auf Leder 965*.
Hammerl (H.), Bakterien d. menschlichen Fäces 669.
Hammerl (H.), Kermauner (F.), Möller (J.) u. Prausnitz (W.), Verh. animalischer u. vegetabilischer Nahrungsmittel im Verdauungskanal 668.
Hampe (W.), Quantitative Analyse der Werkkupfer 222. 391. 811. — Tafeln zur qualitativen chem. Analyse [1125].
Hampe (W.) u. Schnabel (C.), Darst. von Zinkoxyd 880*.
Hanes (E. S.), siehe: Mac Conell (A. H.).
Hankus (E.), Best. des Methans in der Grubenluft 987.
Hanofsky (K.), siehe: Breinl (F.).
Hanriot u. Reynaud, Isoxazolone 410.
Hansen (A.), Drogenkunde [963].
Hanssen (C. J. T.), Reform chem. und physikalischer Berechnungen [604]. — Reform af kemiske og fysiske Beregninger [876].
Hantzsch (A.), Saure Diazoniumchloride 102. — Säureamide 280. — Nitramid 283.
Hantzsch (A.) u. Danziger (K.), Diazocyanide u. Diazoniumcyanid-Doppelsalze 1177.
Hantzsch (A.) u. Glogauer (R.), Additionsprodd. von Azo- und Diazokörpern mit Benzolsulfins. 1180.
Hantzsch (A.) u. Perkin (F. M.), Diazoamidoverbb. 295. — Wanderung von Diazogruppen 296.

Hantzsch (A.) u. Sauer (A.), Verwandlung v. Nitrosohydroxylaminen in untersalpetrige Säure 1053.
Hantzsch (A.), Schleissing (A.) und Jäger (M.), Umlagerung bromierter Diazoniumchloride in chlorierte Diazoniumbromide 1051.
Harbeck (E.), siehe: Lunge (G.).
Hardin (W. L.), Atomgew. d. Wolframs 612.
Hargreaves (J.), Darst. v. Chloraten 878*.
Harley (V.), Spaltung der Fette im Verdauungskanal 44.
Harmens, siehe: Van Hamel Roos.
Harmsen, siehe: Bertsch.
Harries (C.), Tropeïne d. Triacetonaminreihe 581.
Harries (C.) u. Hübner (F.), Reduktion α-β-ungesättigter Ketone 576.
Harrison (W. H.), siehe: Cohen (J. B.).
Harth (Th.), Quecksilberhalogendoppelverbb. 253.
Hartleb (R.), siehe: Stutzer (A.).
Hartley (W. N.) u. Ramage (H.), Spektrographische Unters. v. Metallen u. Mineralien 62. — Weite Verbreitung einiger seltenen Elemente 98.
Hartwich (C.), Die neuen Arzneidrogen aus d. Pflanzenreiche [604]. — Gummi v. Angra Pequena 842.
Hasse (E.), Auslaugung des Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen 899*.
Hasselberg (B.), Zus. d. Rutils 712.
Hauck (W. T.), Die galvanischen Batterien, Akkumulatoren und Thermosäulen [820].
Hauffe (M.), Maſsanalytische Eisenbest. 1159.
Havens (F. S.), Trennung v. Aluminium u. Beryllium durch Salzs. 810.
Hayes (C. W.), Beauxit 373.
Hazard (J.), Königshainer Stockgranit 675.
Hébert (A.), siehe: Chauliaguet (J.).
Hébert (A.) und Truffaut (G.), Chem. Unters. d. Cattleya 431.
Hedström (H.), Krystallform einiger Hydroxylaminderivv. 567.
Hefelmann (R.), Kalkbest. im gebrannten Magnesit 70. — Beurteilung der Fruchtsäfte u. Fruchtsirupe des Handels 228. — Analyse d. Fette 486.
Heil (A.), Elektrischer Sammler mit Braunstein-Kohleneelektrode 823*.
Heilpern (J.), Elektrochem. Einführung v. Hydroxylgruppen in d. Azobenzol 588.
Heim (F.), siehe: Chauliaguet (J.).
Heine & Co., Darst. eines neuen Terpenalkohols 1063*.
Heinke (C.), siehe: Voit (E.).
Heinrich, Kalk u. Lupine 54.
Heinz (R.), siehe: Einhorn (A.).
Heinze (B.), siehe: v. Pechmann (H.).
Heisler (H.), Darst. v. Federkielen 927*.
Helbig (D.), Röhrenförmiger elektrischer Ofen 1.
Hélier (H.), siehe: Gautier (A.).
Hellriegel (H.), Wilfarth (H.), Römer (H.), Wimmer (G.), Peters (J.) und Franke (M.), Stickstoffbedarf d. Gerste 959.
Helm (G.) u. Morgan (J. L. R.), Principles of mathematical Chemistry [604].
Helmers, Ichthyolsulfons. 1076.
v. Helmolt (H.), Gefäſse aus platiniertem Porzellan 605*.
Hemmy (A. S.), siehe: Ruhemann (S.).
de Hemptinne (A.), Chem. Wrkg. elektrischer Schwingungen 513. — Synthese organischer Substanzen durch elektrische Effluvien 1044.
Henderson (G. G.) u. Parker (M. A.), Einw. v. Bromdiphenylmethan auf Natriumacetessigester 118. 488.
Henderson (J. B.), siehe: Stroud (W.).
Hendrikoff (J. M.), siehe: Bourdakoff (V. J.).
Henius (M.), siehe: Wahl (R.).
Henke (K.), siehe: Mallickh (A.).
Henkell (O.), Abscheidung d. Hefe aus in der Flasche vergorenem Schaumwein 1168*.
Henneberg (W.), Essigbakterien 49.
Hénocque (A.), Spectroscopie biologique [1125].
Henrich (F.), Derivv. d. Amidoorcins u. Methylamidoorcins 27.
Henriet (H.), Quecksilberpumpe ohne Hähne 403.
Henriques (R.), Cerotins. u. Cerylalkohol 183. — Kalte Verseifung 238. 446. — Einheitliche Ausführung d. Verseifungs- und Säurezahlbest. 436. — Unters. von Bienenwachs 647.
Henriques (V.), Reduzierende Stoffe des Blutes 365. — Pasteurisierapp. 924*.
Henry (L.), Nitroalkohole 337. 1000. 1090. — Trimethylenverbb. 344.
Hentschel (W.), Chlorstickstoff 175. — Zus. d. Chlorstickstoffs 467.
Hense (M.), siehe: Talbot (H. P.).
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Hering (C. A.) u. Netto (M.), Neuerung bei d. Cyanidprozeſs 989.
Herkomer (H.) u. Cox (H. Th.), Darst. v. Druckflächen 927*.
Herrmann (F.), Anzahl der isomeren Paraffine C_nH_{2n+2} 1173.
Hertel (K. W.), Kohleneelektrode 1084*.
Herty (Ch. H.) und Boggs (T. R.), Gemischte Haloide u. Halothiocyanate des Bleies 1136.
Herz (A.), siehe: Elbs (K.).
Herz (W.), Derivv. d. Piperazins 359. — Siehe: Ladenburg (A.).
Herzfeld (A.), Ätzkalk 828. 829. 1097. — Melasseentzuckerungsverfahren mittels

Bariumhydroxysulfids 920. — Krystallwasserhaltiges Kalkhydrat 932. — Löslichkeitstabelle für Kalkhydrat in W. 932. — Brenntemperaturen des kohlensauren Kalkes u. des Kalkhydrates, sowie die Ablöschtemperatur d. Ätzkalkes 932.
Herzfeld (A.) u. Stiepel (K.), Knochenkohle 1121.
Herzfeld (W.), Arabinose u. Semicarbazid 894.
Herzig (J.) u. Meyer (H.), Bestimm. d. Alkyls am Stickstoff 767.
Hess (F.), siehe: Lossen (W.).
Hesse (J.), Derivv. d. Acetals 186.
Hesse (O.), Flechtenstoffe 771.
Hewitt (E. H.), Organic Chemical Manipulation [604].
Hewitt (J. T.), Moore (T. S.) und Pitt (A. E.), Derivv. v. Phenetolazophenolen 549.
Hewitt (J. T.) u. Pope (F. G.), Verbb. v. Chlorwasserstoff mit Azophenolen 347. — Kondensation v. Chloral mit Resorcin 739.
Heycock (C. T.) und Neville (F. H.), X-Strahlenphotographien von festen Legierungen 9.
v. Heyden Nachf. (F.), Darst. v. Vanillin durch Flektrolyse 454*.
Heymann (O.), siehe: Nitsch (A.).
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hilbert (H.) u. Frank (A.), Darst. von Phosphor, seiner Säuren und Salze aus phosphorhaltigen Materialien 878*.
Hilger (A.), siehe: Juckmack (A.). — Siehe: Nattermann (H.).
Hill (H. B.), siehe: Dunlap (F. L.); siehe: Widtsoe (J. A.).
Hill (H. B.) u. Allen (E. T.), Derivv. v. Brommaleïn- und Chlormaleïnsäurealdehyden 572.
Hillmann (P.), Steigerung der Käseausbeute durch Anwendung löslicher Kalksalze 905.
Hillyer (H. W.), Aluminiumalkoholate 409.
Hinrichs (G. D.), Introduction to general Chemistry [963].
Hinze (H.), Darst. v. Cement u. Cementmörtel 608*.
Hirsch (B.), Halogenisierte Diazoniumchloride 102.
Hirzel (H.), Vorrichtung an Destillations- u. Absorptionskolonnen 397*.
Hodes (F.), Einw. v. Chlor auf o-Diamidopseudocumol 292.
Hodgkinson (W. R.), Volumeter 881.
Höft (H.), Flensburger Milchprüfer 505.
Högbom (A. G.), Beryll 371. — Mineralien v. Alnö 602.
Hoepfner (C.), Elektrolytische Zinkgewinnung 155*.
Höpfner (L.), Elektrolytische Darst. von Sammlerelektroden 155*.
Hoepke, Warum wirkt schweflige Säure in Rübensäften geringer invertierend, als in reinen Zuckerlsgg. 440.
Hoff, siehe: Vant Hoff.
Hoffmann (A.), Der Anteil Lavoisier's an der Feststellung der das W. zusammensetzenden Gase [451].
Hoffmann (F.), Selbstentzündung von pflanzlichen Nähr- und Futterstoffen 960.
Hoffmann-La Roche (F.) & Co., Darst. v. acetsulfanilsaurem Natrium in reinem Zustand 687*.
Hofmann (K. A.), Hydroxylamin-Ammoniakverbb. d. Urans. 469. — Siehe: v. Baeyer (H.).
Hofmann (K. A.) und Küspert (F.), Verbb. v. Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen 831.
Hofmann (K. A.) u. Marburg (E. C.), Verbb. v. Hydrazin mit Quecksilbersalzen 852.
Holde (D.), Jodzahl d. Kakaobutter 151. — Theorie d. Erdölbildung 962. — Unters. der Schmiermittel [963]. — Reinheitsgrad handelsüblicher Öle und Fette 1122.
Hollard (A.), Analyse von Bronzen und Messing auf elektrolytischem Wege 391. 983.
Holleman (A. F.), Nitrobarbiturs u. Dimethylnitrobarbiturs. 266. — Nitrierte Hydroxamss. 486.
Hollrung, Darst. von Kupfervitriolkalkbrühe 959.
Holm, siehe: Friis (F.).
Holmquist (P. J.), Krystallform d. (1)-Phenyl-(3)-paraoxyphenyl-(5)-cyantriazols 568.
Hopkins (F. G.), Einw. d. Halogene auf Eiweifs 902.
Horbaczewski (J.), Krystallisiertes Xanthin u. Guanin 343.
Horn, siehe: Van Horn.
Howald (W.), Nachweis von Jod in den Haaren 383.
Howard (C. C.), Derivv. d. p-Aminophenoxylessigs. 851.
Hucho (H.), Schafmilch 626.
Hudson (E. J.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Hübner (F.), siehe: Harries (C.).
Hülsmann (J. H. H.), Kartoffelmehl- u. Traubenzuckerfabrikation 74.
Hugill (A. M.), Overton (J.) u. Colley (R. H.), App. zum Erhitzen, Verdampfen u. Konzentrieren v. Fll. 821*.
Hugounenq (L.), Précis de Chimie physiologique et pathologique [963].
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Huguet (R.), Traité de Chimie minérale [80].

Hulin (L.), Technische Elektrolyse von Chloralkalien 488.
Humphreys (W. J.), siehe: Ames (J. S.).
Hundeshagen u. Philip, Wasserproben Securitas 910.
Hunkemöller (W. A. C.), Darst. einer fischbeinartigen Substanz aus Knochen 512*.
Huntington (A. K.), Darst. von Cyanwasserstoffsäure 454*. — Darst. v. Blausäure 1166*.
Huppert, Alkaptonss. 776.
Hurst, Analyse v. Seifen 813.
Husche (Th.), Urattrübung bei d. Heller'schen Eiweißsprobe 280.
Huth (P.), siehe: Erdmann (H.).
Hutzler (R.) und Meyer (V.), Umwandlung v. Butters. in Isobutters. 1100.
Hyatt (Th.), Darst. eines Kaffeeersatzmittels 1168*.

Igelström (L. J.), Gersbyit u. Munkrudit 378.
Iljinski (M.), Verallgemeinerungen der theorie 691.
Immel (J.), Puddelofen 879*.
Ingen, siehe: Van Ingen.
Irwin (W.), Ursache des Leuchtens der Kohlenwasserstoffflammen 8.
Istrati (C.), Nomenklatur d. organischen Chemie 884.

Jacobsen (E.), Chemisch-technisches Repertorium [877].
Jacoby (M.), Ausscheidung d. stickstoffhaltigen Harnbestandteile beim Diabetes mellitus 528.
Jacquemin (G.), Entwicklg. aromatischer Prinzipien durch alkoh. Gärung 501.
Jacques (W. W.), Elektrizität unmittelbar aus Kohle 606*.
Jäger (C. H.), Trommel f. d. pneumatische Mälzerei 1168*.
Jäger (M.), siehe: Hantzsch (A.).
v. Jaksch (K.), Die Vergiftungen [1125].
Jaensch, siehe: Bruckner.
de Jager (L.), Best. der freien S. neben Phosphaten 683.
Jagnaux (R.), Analyse chimique des Substances commerciales, minérales et organiques [963].
Jakowleff und Bjelzoff, Synthese des Dimethyl- u. des Diäthyltetramethylenketons 342.
Janda (F.), Unters. d. Schwefelblüten 717.
Jandrier, siehe: Barbet; siehe: Baudet.
Jannasch (P.) u. Kölitz (E.), Trennung v. Chlor u. Brom 503. — Trennung u. Best. v. Chlor, Brom u. Jod in organ. Substanzen 503.
Janssen (P.), Darst. einer Isoliermasse 928*.
Januschke (H.), Prinzip d. Erhaltung d. Energie [820].
Japp (F. R.) u. Findlay (A.), Phenanthron 1072.
Jaroschenko (A. A.), Rk. zur Unterscheidung primärer, sekundärer u. tertiärer Alkohole 334.
Jatzunsky (W.), Salze d. Dimethylacetamids 409.
Jaumann (G.), Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen 3.
Jaworowsky (A.), Entdeckung einer Beimischung v. Curcuma zum Rhabarberpulver 980. — Anw. v. Phenol als Reagens auf Kupfer 984.
Jay (H.), Best. des Weinsteins in den Weinen 393.
Jean (F.), Analyse des konservierten Eigelbes 1060.
Jenkins (H. C.) u. Smith (E. A.), Rkk. zwischen Blei u. d. Oxyden des Schwefels 100.
Jensen (O.), Reifungsprozeß des Käses 1189.
Jerdan (D. S.), Synthese v. Phloroglucin 741.
v. Jeremejeff (P.), Vier Pseudomorphosen aus uralischen Fundorten 603. — Pseudomorphosen v. Brauneisenstein u. Göthit nach verschiedenen Mineralien 603.
Jervis (H.), Laboratoriumsnotizen 1089.
Jessen-Hansen (H.), Die in Roggen, Gerste u. Weizen in verschiedenen Entwicklungsstadien auftretenden Kohlehydrate 863.
Jettel (W.), Die Zündwaren-Fabrikation [80].
Joannis (A.), Cours élémentaire de Chimie [80]. [508]. [604].
Joergensen (S. M.), Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 329.
Johannsen (F.), siehe: Kunckell (F.).
v. John (C.), Verh. des Schwefels beim Verkoken d. Kohlen 720.
Johnson (A. F.), Analyst's Laboratory Companion [1015].
Jollivet-Castelot (F.), Comment on devient Alchimiste [604].
Jolly (L.), Biolog. Geschichte der Phosphate 1030.
Joly (A.), Eléments de Chimie [1125].
Joly (J.), Darst. farbig erscheinender Photographien 1168*.
Jones (C.), Course of elementari Experiments [80].
Jones (H. C.), Siedepunktsapp. 457.
Jordis (E.), Elektrolytische Ausscheidung v. Metallen aus milchsäurehaltigen Bädern 399*. — Elektrolytisches Dekapierverfahren 606*.

Jorissen (W. P.), Sauerstoffaktivierung bei d. langsamen Oxydation v. Triäthylphosphin u. Benzaldehyd 574. — Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation v. Natriumsulfit 724. — Vorgang d. Sauerstoffaktivierung 886.
Joubert (J.), siehe: Mascart (E.).
Jovitschitsch (M. Z.), Rk. zwischen Isonitrosoacetessigester und salzsaurem Hydroxylamin 1101. — Verbb., welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten 1102. — Fehling'sche Lsg. 1163.
Jowett (H. A. D.), Neue Goldsalze der Solanumalkaloide 313. 495.
Juckenack (A.) u. Hilger (A.), Durch das Rösten hervorgerufene Veränderungen d. Bestandteile d. Kaffeesamen 142. — Best. des Caffeïns in den Samen der Kaffeepflanze und in den Theeblättern 233.
Judd (J. W.), Einfache massige Gesteine in Indien u. Australien 379.
v. Jüptner (H.), Best. v. Härtungs- und Carbidkohle 388. — Einfl. d. Phosphors auf Kaltbruch 439. — Molekularkonst. fl. und fester Körper 692. — Best. des Brennwertes v. Kohlen mittels d. Mahler'schen Kalorimeters u. nach Jüptner's empirischer Formel 719.
Jürgens (B.), Ausführung d. Roese'schen Fuselbestimmungsmethode 149. 150.
Jungbluth (J.), Elektrische Mälzereitenne 526*.
Junghahn (A.), Neue Vorlage f. Wasserdampfdest. v. Ölen 722.
Junghans (Gebr.), Färben von Hölzern mittels Teerfarbstoffe 1088*.
Jurisch (K. W.), Einfl. d. Salzzusatzes in d. Ammoniaksodafabrikation 1117.
Just (A.), β-Toluylpicolins. und β-Tolylpyridylketon 763.

Kablukov (J.), s.: Louguinine (W.).
Kabrhel (G.), Vervollkommnung d. Filtrationseffektes bei d. Zentralfiltration 209.
Kämpfer (T.), Das Wesen d. Naturkräfte [877].
Kahan (M.), Diacetonalkamin 191.
Kahlbaum (G. W. A.) und v. Wirkner (C. G.), Studien über die Spannkraftmessungen [534].
Kahlenberg (L.), Relative Wirksamkeit d. Antiseptika 10.
Kalkow (F.), siehe: Vorländer (D.).
Kalle & Co., Trennung d. Dehydrothio-p-toluidin- v. d. Primulinsulfos. 455*. — Darst. v. m-Diamidonaphtolsulfoss. 456*. — Darst. v. echten Wollfarbstoffen 510*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen mit α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfons. in Mittelstellung 688*. — Darst. von Parafuchsin u. Fuchsin mittels p-Amidobenzylalkohol 967*. — Darst. eines im Benzolkern einfach chlorierten m-Kresols 1063*. — Darst. v. Paraleukanilin 1064*. — Darst. v. Azofarbstoffen unter Anw. v. α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfos. 1128*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen unter Anw. v. Amidobenzylsulfoss. 1128*. — Darst. v. m-Naphtylendiaminderivv. 1167*.
Kammer (E.), siehe: Lossen (W.).
Kapmeyer (C.), Polieren v. Holz 928*.
Kasseler Haferkakaofabrik, Hansen & Co., Entfetten v. Haferkakao 925*.
Kassner (G.), Darst. von Milchs. 20. — Erkennung und Best. von Bleispuren in Rübenzucker 1160.
Kastengren (C. F.), Gewinnung v. Sirup aus Runkelrübenmelasse 927*.
Kastle (J. H.) u. Beatty (W. A.), Nachw. v. Halogenen in organ. Haloiden 64.
Katz (J.), Verbesserter Perforator 1041.
Kauert (E.), Darst. von Asphaltdachfilz mit Metalldrahteinlage 512*.
Kaufmann (Ad.), siehe: Claus (A.).
Kaufmann (Alex.), siehe: Claus (A.).
Kausch (O.), siehe: Walther (R.).
Kay (S. A.), siehe: Walker (J.).
Kayser (R.), Das analytische Weinglycerin 229. — Chemie der Süfsweine 443. — Unters. v. Malzkaffee 526. — Gehalt d. Weine an schwefliger Säure 1121.
Kebler (L. F.) und Lawali (Ch. H.), Nachw. u. quantitative Ermittelung der Stärke im Opium 985.
Kehrmann (F.) u. Betsch (G.), 1,4-Diaminochinon 845.
Kehrmann (F.) und Gauhe (E.), Nitro- u. Aminoderivv. des Phenonaphtoxazons 858.
Kehrmann (F.) und Goldenberg (M.), Azochinone 857.
Kehrmann (F.) und Schaposchnikoff (W.), Überführung des Phenylphenazoniums in Phenosafranin 352.
Keidel (M.), Reinigen v. Kesselspeisew. 1084*.
Kelbetz (L.), Anw. perchlorathaltigen Kalisalpeters in d. Pulverfabrikation 652.
Kellas (A. M.), Esterifizierungsgeschwindigkeit d. monosubstituierten Benzoëss. 1070.
Keller (C. C.), Digitalisfrage 979.
Keller (E.), Selen u. Tellur 1092. — Zus. u. Bildg. v. Rückständen in elektrolytischen Kupferraffinerien 1118.
Kelly (J. W.), siehe: Webb jr. (G.).
Kennert (E.), Holocaïn 556.
Kenrick (F. B.), Racemische Umwandlung des Ammoniumdimalats 475. — Siehe: Van't Hoff (J. H.).
Kermauner (F.), Ausscheidung v. Fleisch in d. menschlichen Exkrementen 668. — Siehe: Hammerl (H.).

Kern (G.), Gasbehälter mit Vorrichtung zur Darst. v. Acetylengas 536*.
Kern (J.), siehe: Fassbender (G.).
Kettner (A. H. E.), Die Isomeren der Pyrocinchons. 263.
Keychler (A.), Les Théories physico-chimiques [604].
Kiefer (H. E.), siehe: Shober (W. B.).
Kieselich (E.), Der praktische Bierbrauer [153].
Kilgore (B. W.), Best. der Phosphors. durch Titration d. Ammoniummolybdatniederschlags mit Normalalkali 909.
Kiliani (H.), Digitalisfrage 764. — Siehe: v. Miller (W.).
Killing (C.), Hypothese d. Gasglühlichts 8.
Killing (K.) u. Oppenheimer (S.), Reinigung d. Rohalkohols v. Aldehyd 559*.
Kintzlé, Fortschritte im Thomasprozesse 235.
Kinzelberger & Co., Darst. schwarzer Azofarbstoffe 964*. — Darst. haltbarer Diazoverbb. für Druckfarben 1016*.
Kippenberg (H.), Aromatische Amidoalkohole 30. — Phenpenthiazol 31.
Kippenberger (C.), Best. v. Alkaloiden in pharmazeutisch wichtigen Präparaten 646. — Grundlagen für d. Nachw. von Giftstoffen [1125].
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Optische Inversion d. Camphers 301. 590. — Derivv. der Camphers. 302. 590. — Racemismus u. Pseudoracemismus 404. 563.
Kirpal (A.), Reduktion aromatischer Nitrokörper 349. — Hemipins. 972.
Kirschnick (C.), siehe: Lossen (W.).
Kistjakowsky (W. A.), Theorie d. Lsgg. 325. — Gasosmose 1067. — Titration d. Ferrocyankaliums 643.
Kižner (N. M.), Einw. v. Hydroxylaminchlorhydrat auf Linksbrommethylamin in Ggw. v. Alkali 1069. — Struktur d. Hexahydrobenzols 345.
Kjellin (K.), Isomerieerscheinungen bei d. Prodd. d. Einw. v. Diazoniumsalzen auf Acetessigester 729. — β-Substituierte Hydroxylamine 745. — Einw. v. Brom auf β-Benzylhydroxylamine u. Konst. d. Bisnitrosylbenzyle 747.
Kjellin (K.) u. Kuylenstjerna (K. G.), Neue Bildungsweise d. Bisnitrosylbenzyle 746. — Aliphatische Abkömmlinge d. Oxythioharnstoffs 1001.
Klakow (G.), Trockenverfahren für Steine, Thonwaren u. dgl. 453*.
Kleber (C.), Best. v. Menthol im Oleum menthae piperitae 918. — Siehe: Power (F. B.).
Klein (C.), Leucit u. Analcim 57.
Klimont (J.), Neuer Kondensationsapp. 161.
Klobb, Benzoylpropionsäure 300.
Klopine (G.), Best. v. Phenol in den Seifen 686.
Knapp (F.), Gerbeprozesse 1124.
Knapp (Th.), siehe: Nietzki (R.).
Knoch (C.), Trocknen v. Milch 924*.
Knoepfer (G.) s.: Goldschmiedt (G.).
Knoevenagel (E.), Unterss. in d. hydroaromatischen Reihe 696.
Knoevenagel (E.) und Fischer (C.), Synthese u. Konst. d. Isophorens 702.
Knoevenagel (E.) und Garvey (M.), Hydrierungsstufen d. m-Xylols 700.
Knoevenagel (E.) u. Schürenberg (A.), Konst. d. Cyklohexenone aus 1,5— Diketonen 699.
Knoevenagel (E.) und Tübben (J.), Hydrierungsstufen d. Toluols 700.
Knoevenagel (E.) u. Wedemeyer (K.), Tetrahydrophenole u. Dihydrobenzole 701.
Knoevenagel (E.) u. Wiedermann (G.), Symmetrisches Menthol 701.
Knoop (C. H.), Überführung d. Phosphors. in d. citratlösliche Form 607*.
Knop (A.), Darst. v. Nitriten 878*.
Knorr (A. E.), Neue App. 1092. — Feinsilberprobe 1161.
Knorr (L.), Berichtigung 192. — Isomere Diacetbernsteinsäureester 1102.
v. Knorre (G.), Best. d. Cers bei Ggw. v. seltenen Erden 1158.
Knudsen (M.), Pipette zum raschen und genauen Abmessen v. Fll. 658.
Koch (J. A.) siehe: Gattermann (L.).
Koechlin (H.) u. Lefèvre (L.), Revue générale des Matières Colorantes [508].
Köhler (O.), Löslichkeit v. Salzen in W. u. gesättigter Zuckerlsg. 240.
Kölitz (E.) siehe: Jannasch (P.).
König (H.) siehe: Beckmann (E.).
König (J.), Kolorimetrische Best. d. Ammoniaks, d. salpetrigen Säure u. d. Eisens im W. 712. — Prozentische Zus. und Nährgeldwert d. menschlichen Nahrungsmittel [877].
Königs (W.), Loipons. u. Hexahydrocinchomerons. 127. — Derivv. d. Merochinens u. d. Cincholoipons. 128.
Koerppen (G.) siehe: Eckenroth (H.).
Köster & Fesenmeyer, Darst. künstl. Fourniere 512*.
Koethe (J. G.), Animalische Textilstoffe mit seideähnlichem Glanz 964*.
Koetschet (J.) siehe: Monnet (P.).
Kohlmeyer (A. H.), Wasserfilter 606*.
Kohlschmidt, Milchergiebigkeit d. Ziegen 1082.
Kollrepp (A.), Bleispuren in Rohrzuckern u. Füllmassen u. deren quantitative Best. 1160.
Komers (K.) u. Stift (A.), Best. d. Pentosane etc. 644.
Komppa (G.), Thionaphten u. Benzothiophen 270.
Kondakoff (J. R.) u. Gorbunoff (Th.), Isomerisation d. Dihydrocarvons in Car-

venon und Darst. des Tetrahydrocarveols 362.
de Koninck (L. L.), Qualitative u. quantitative chem. Manipulationen [1125].
de Koninck (L. L.) u. Prost (E.), Titrimetrische Best. d. Zinks in seinen Erzen 1159.
de Koningh (L.), Flüchtigkeit d. Bors. 69.
Kopp (E.) siehe: Bolley (P. A.).
Koppel (C.), Vorrichtung zum Kühlen v. Fll. mittels expandierender Luft 398*.
Kosmann (B.), Rostschutzfarben 1127*.
Kossler (A.), Zus. d. Blutes in Krankheiten 671.
v. Kostanecki (S.), 3', 4'-Dioxybenzalindandion 119.
v. Kostanecki (St.) und Laczkowski (L.), Monoxybenzalindandione 853.
Kosutany (Th.), Ändert sich das Volum einer Fl. infolge der alkohol. Gärung? 1010.
Kowalewsky (W. A.), Atomvolum und Molekularrefraktion in d. Chloranhydriden d. Alkylphosphorss. 333.
Kowalski (M.) und v. Niementowski (St.), Amidine d. Anthranilss. 286.
Koydl (Th.), Klärmethoden zu Zwecken d. Inversionsmethode 533.
v. Kraatz (K.), Gümbelit als Versteinerungsmittel 1194.
Krafft (F.), Kurzes Lehrbuch d. Chemie [153]. [1015].
Kramer (E.), Untersuchg. kärntnerischer Bienenhonige 476.
Kramers (J.), Mono- und Dimethyl-(3)-derivate des Acetylmethylhexylketons 265.
Kratz (K.) siehe: Elbs (K.).
Kraus (F.), Resorption d. Nahrungsfettes unter d. Einflusse d. Karlsbader Mineralw. 529.
Krefting (A.), Gewinnung wichtiger organ. Prodd. aus Tang 1054.
Kremers (E.), Zus. d. ätherischen Öls v. Monarda fistulosa Linné 41.
Kremers (E.) siehe: Melzner (E. J.).
Kremers (E.) siehe: Schumann (W. R.).
Kremers (E.) u. Schreiner (O.), Best. v. Carvon 146. — Quantitative Best. v. Phenolen in ätherischen Ölen 147.
Kretzer (H.), Jodosobenzoëss. 744.
v. Kries (G.), Ursachen d. Auftretens v. Oxals. in d. geschiedenen Säften 921.
Krizkovsky (O.), Tabelle zur Best. der Reinheitsquotienten in Dünnsäften [508].
Krönig (B.) u. Paul (Th.), Chem. Grundlagen d. Lehre v. d. Giftwrkg. u. Desinfektion 369.
Kropff (H.), Brennpfannen für Gipsbrei 923*.
Krüss (G.), Chemie d. Thoriums 252.
Krug (W.), Neuberechnung d. Wein'schen Tabelle 152.
Krug (W. H.) u. Blomén (J. E.), Darst. v. Nitronaphtalinen 551.
Krutwig (J.), Einfl. d. Eisenoxyds auf d. Bildg. v. Natriumsulfat bei d. Rk. zwischen schwefliger Säure, Luft u. Kochsalz 506.
Kühnau (W.) u. Weiss (F.), Harnsäureausscheidung bei Leukocytose 528.
Kuenen (J. P.), Kondensation u. kritische Erscheinungen v. Gemischen v. Äthan u. Stickoxydul 540.
Künnemann, Wirkg. d. $MgCl_2$ im Trinkwasser auf Haustiere 1190.
Küpper (Th.), Schwenkmaschine z. Darst. v. Glascylindern 922*.
Küspert (F.) siehe: Hofmann (K. A.).
Küster (F.), Einw. v. Chlor auf o-Amidophenole u. o-Diamine 287.
Küster (F. W.), Ionenrkk. 690.
Küster (W.), Ein Spaltungsprod. d. Gallenfarbstoffes, die Biliverdins. 903.
Kufferath (A.), Siebwalze für Papiermaschinen 535*.
Kulisch (V.), Nachw. v. Chloralhydrat im Harne 391.
Kumpfmiller (A.) u. Schultgen (E.), Auslaugen u. Verdampfen 822*.
Kunckell (F.), Halogenisierte Ketone 349.
Kunckell (F.) u. Johannsen (F.), Einw. v. Chloracetylchlorid auf Phenol u. dessen Äther 348.
Kuntze (G. F.), App. zur Kohlensäurebest. 637.
Kuntze (L.), Best. d. Salpeterstickstoffs mittels Brucin 874.
Kunz (J.), siehe: Bamberger (E).
Kunz-Krause (H.), Sogen. Kaffeegerbs. 851. — Chemie d. sog. Gerbs. (Glykotannoide 1176.
Kuriloff (B.), Anw. d. Massenwirkungsgesetzes zur Unters. d. organ. Additionsprodd. 90. — Triphenylmethan u. Benzol 515. — Anw. d. Phasenregel z. Unters. d. organ. Additionsprodd. 693.
Kurth, Vorrichtung zur Ergänzung des zu filtrierenden W. v. Filteranlagen 398*.
Kusnetzoff (P.), Hydrate des $MnBr_2$ 329. 725.
Kuylenstjerna (K. G.), siehe: Kjellin (K.).

Laborde (J.), Absorption v. Sauerstoff beim Brechen d. Weines 649.
Lachman (A.), Darst. v. Zinkäthyl 25.
Lacroix (A.), Krystallisierter Kaolin von St. Mary-le-Plain 56. — Ouwarowit v. d. Insel Skyros 56. — Brushit u. Metabrushit 55. — Zinnober v. Réalmont 56.
Laczkowski (L.), s.: v. Kostanecki (S.).
Ladd (S. B.) u. Chittenden (G. B.), Waschen u. Laugen v. Erzen 452*.
Ladenburg (A.), Existenz kondensierter Ringe mit Paraverkettung 360.

Ladenburg (A.) u. Herz (W.), Benzylimide d. Äpfels. 353.
Lafont (J.), s. Bouchardat (G.).
Lagatu (H.), Brechen d. Weine 443.
Lagutt (J.), Darst. d. Mussivgoldes 727.
Lajoux (H.) u. Grandval (A.), Médicaments chimiques organiques [968].
Lam (A.), Fälschungen in Holland 907.
Lammers (J.), Cytisin 555.
Landini (J.), siehe: Schmidt (H.).
Landolph (F.), Optische Unters. des Harnes 499. — Optisches Drehungsvermögen u. Reduktionsvermögen v. Fliegenfleisch 1154. — Best. d. diabetischen Zuckers 1163.
Landshoff, s.: Chemische Fabrik.
Landsiedl (A.), s.: Bamberger (M.).
Lang (A.), Japanische Biere 649. — Mexikanisches Bier 649.
Langbein (G.), Elektrogravüre 816.
Langdon (M. J.), Verfälschung d. Seide 239.
Langen (H. R.), Entzuckern v. Melasse 926*.
Langguth (W.), siehe: Fichter (F.).
Langhans (R.), Glühkörper 608*.
Langowoj (S.), Best. d. schädlichen Schwefels in Steinkohlen 438. 682.
Lapointe (H.), Gewinnung v. Sauerstoff aus atmosphärischer Luft 607*.
Laptschinsky (Th.), Best. v. Mikroben in d. Luft 134.
Lapworth (A.) u. Collie (J. N.), Darst. einiger Nitro- u. Amidohydroxypikoline 490. 593.
Lasne (H.), Best. d. Phosphors. 874.
Lassar-Cohn, Praxis d. Harnanalyse [877].
Laub (M.), App. zum Regenerieren und Züchten v. Hefe 560*.
Lauth (Ch.), Amidoamidine 285.
Lawali (Ch. H.), siehe: Kebler (L. F.).
Lawson (A. C.), Malignite vom Poobahsee 678.
Lean (B.) u. Lees (F. H.), Wechselwrkg. v. Äthylendichlorid u. Natriummalonsäureäthylester 541. 731.
Lebbin, siehe: Plagge.
Le Bel (J. A.), Krystallform d. Chloroplatinate d. Diamine 1142.
Leber (H.), Harnsäureausscheidung 1154.
Lebrun (J.), Explosive Eigenschaften des Acetylengases 332.
Lecco (M. P.), die mikrochem. Erkennung d. Sonnenflecken 957.
Le Chatelier (H.), Lithiumborat 96. — Verunreinigungen d. Calciumcarbids des Handels 790. — Dissociation d. Mennige 791.
Leclerc du Sablon, Orchideenknollen 499.
Ledden-Hulsebosch, siehe: Van Ledden-Hulsebosch
Ledebur (A.), Lehrbuch d. mechanisch-metallurgischen Technologie [153]. — Silberhaltiges Roheisen 438.
Leduc (A.), Atomgeww. des Stickstoffs, Chlors u. Silbers 609. — die spez. Geww. einiger leicht zu verflüssigenden Gase 1044.
Lees (F. H.), siehe: Lean (B.).
Leeuwen, siehe: Van Leeuwen.
Lefebvre (M.), Densimeter Geißler 402.
Lefèvre (J.), Acétylène [1015].
Lefèvre (L.), siehe Koechlin (H.).
Leffler (R. L.), siehe: Brearley (H.).
Leger (E.), α- u. β-Naphtol 126.
Léger (E.), Aloïne 524.
Lehfeldt (M. A.), Durchsichtigmachen u. Härten v. Tierhäuten 585*.
Lehmann (E.), Pharmokognostisch chem. Unterss. über die Periploca graeca 129.
Lehmann (K. B.), Zuckerbestimmungsmethode 233.
Lehmann (Th.), siehe: Engler (C.).
Lehrmann (W.), siehe: Birk (R.).
Lekeur (J.), Carbonisiermaschiene 608*.
Leleux, siehe: Gin.
Lémal (L.), Färbung von Gläsern durch direktes Eindringen von Metallen oder Metallsalzen 72.
Lemme (H.), Aceton als Lösungsmittel für Salze [963].
Lemoine (G.), Umkehrbare Umwandlung d. Styrols in Metastyrol unter d. Einfluss d. Wärme 1024. — Salzlsgg. 1131.
Lemport (E.), Pepton d. süssen Mandeln 979.
Lenz (T.), Farbenphotographie [153].
Leonard (N.) u. Smith (H. M.), Best. d. Alkohols 915.
Lépinois (E.), Einw. v. Jod auf d. Eiweißkörper 208. — Nachw. v. Urobilin und Gallenfarbstoffen 1162.
Lescher (T. H.), Recent Materia Medica and Drugs occasionally prescribed [963].
Lescoeur (H.), Alkalimetrische Best. d. Metalle 530.
Léser (G.), siehe: Barbier (Ph.).
Lesinsky (J.) u. Gundlich (Ch.), Verh. v. Chloralhydrat gg. Ammoniumsulfid 409. — Thoriumverbb. 790.
Lespieau (R.), die Epidibromhydrine u. die Propargylverbb. 180.
Lessing (O.), siehe: Schirm (C. C.).
Leuchs (G.), Darst. v. Dotterkäse 558*.
Lewaschew (W.), Kohlensäurebest. in d. Luft 67.
Lewin (L.), Spektroskopische Blutunters. 381.
Lewkowitsch (J.), Verss. zur Umwandlung der Oleïns. in Kerzenmaterial 184. — Analyse d. Fette 395.
Ley (H.), Hydrolytische Dissociation 1045.
Lezé u. Fouard, Erforschung des Käsestoffs der Milch 1056.

Lidoff (P. A.), Stickstoffgehalt d. Wollschweißes 445. 719. — Reduktion nitrierter Fette 445. 719.
Liebermann (C.) u. Giesel (F.), Cuskhygrinhydrat 134.
Liebermann (C.) u. Voswinckel (H.), Cochenillefarbstoff 496.
Liebig, siehe: Berzelius.
Liebig (M.), siehe: Aktiengesellschaft für Zinkindustrie.
Liebmann (A.), p-Nitranilinrot 228.
Liebrecht (A.), Jodderivv. von Eiweißkörpern 901. — Siehe: Röhmann (F.).
Liebscher, Edler u. von Seelhorst, Züchtungsverss. mit Weizen und Hafer 1190.
Liesegang (R. E.), Radiolyse 167. — Chem. Vorgänge in Gallerten 884.
Lieven (A.), Jodterpin 977.
Limbach (L.), Darst. von Salicylessigs. 1016*.
v. d. Linde (A.), Laboratoriumsapp. zum gefahrlosen Eindampfen feuergefährlicher Fll. 722.
v. d. Linde (K.), Darst. reiner Essigs. 509*.
Linde (R.), Bindung d. wirksamen Masse für elektrische Sammler 823*.
Lindemann (W.), Löslichkeitsverhältnisse d. Paracaseïns im künstl. Magensafte 367.
Linder (S. E.), siehe: Picton (H.).
Lindet (L.), Best. v. Kalk, Thonerde u. Eisen in d. Mineralphosphaten 642.
Lindgren (W.), Monazit von Idaho 600.
Lindström (G.), Analyse d. Edingtonits v. Bölet 602.
Ling (A. R.) u. Baker (J. L.), Einw. v. Diastase auf Stärke 22.
Linke (R.), Darst. v. elektrischen Glühzündern 928*.
Lintner (C. J.), Unterss. auf d. Gebiete d. Bierbrauerei 236. — Stärke 841.
Lippert (W.), Die durch Öle verursachten Selbstentzündungen 446. — Amse's ungekochte Leinölfirnisse 991. — Analyse d. Leinöle u. Leinölfirnisse 1040.
Lippmann (E.) u. Regensdorfer (C.), Einw. v. Dichloräthylamin auf Äthylamin 843.
Lippmann (F.), Direkte Erzeugung von Glucose aus Rohmaterial 189. — Einw. v. Druck u. Temperatur auf d. Stärkeverzuckerung 557.
Livache (A.), Rolle d. Mangans bei gewissen Oxydationen 332.
Liverseege (J. F.), Alkohol 441.
Liversidge (A.), Krystallinische Struktur v. Gold- u. Platinnuggets 1120.
Löb (W.), Einw. v. Natrium auf Nitrobenzol 346. — Grundzüge der Elektrochemie [452].
Löhler (Th.) u. Müller (P.), Darst. von Glasradierplatten 560*.
Loew (E.), Vers. einer graphischen Darst. für d. periodische System d. Elemente 89.
Loew (O.), Protoplasma 594. — Zweite Richtigstellung in Betreff der Kondensationsprodd. d. Formaldehyds 733. — Die osmotischen Eigenschaften d. Zelle 774. — Protargol 1078.
Loew (O.) u. Takabayshi (S.), Bromalbumin u. sein Verh. zu den Mikroben 872.
Loewenherz (R.), Gesättigte Lsgg. von Magnesiumchlorid u. Kaliumsulfat 90.
Loewenthal (W.), Spontanemulgierung v. fetten Ölen 619.
Loewinson-Lessing (F.), Pyrophyllit 372.
Löwy (R.), Gallacetophenon 207.
Loiseau (D.), Raffinose 520.
Le Monaco (D.), Konstitutionsformel d. Oxysantonins 665.
Lo Monaco (D.) u. Oddo (G.), Physiolog. Wrkg. d. Chlorhydrate v. Dicamphanazin, Dicamphanhexanazin und Campheramin 904.
Lonay (H.), siehe: Delaite (J.).
Long (J. H.), Reduktionsgeschwindigkeit v. Eisenalaun durch Zucker 894.
Losanitsch (S. M.), Isomeriearten bei d. Homologen d. Paraffinreihe 889.
Lossen (W.), Tetrazotss., Oxy- u. Dioxytetrazotss. 948. 1020. 1022.
Lossen (W.) u. Bogdahn (F.), Phenylglykolenyl- und Phenylglyoxenyldioxytetrazots. 950. — Phenylglykolenyloxytetrazots. 1021.
Lossen (W.) u. Colman (J.), Anisenyltetrazots. 1022.
Lossen (W.) u. Fuchs (F.), Benzenyloxytetrazots. 1020.
Lossen (W.) u. Grabowski (G.), β-Naphtenyldioxytetrazots. 950.
Lossen (W.) u. Groneberg (M.), Benzenyldioxytetrazots. 949.
Lossen (W.) u. Hess (F.), Zers. des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums durch Salzs. 950.
Lossen (W.), Hess (F.), Kirschnick (C.) u. Schneider (P.), p-Tolenyldioxytetrazots. 949.
Lossen (W.) u. Kammer (E.), Phenäthenyloxytetrazots. 1021.
Lossen (W.) u. Kirschnick (C.), p-Tolenyltetrazots. 1022.
Lossen (W.) u. Schneider (P.), p-Tolenyloxytetrazots. 1021.
Lossen (W.) u. Statius (F.), Benzenyltetrazots. 1022.
Louguinine (W.), Beschreibung d. Hauptmethoden [1125].
Louguinine (W.) u. Kalblukov (J.), Die bei d. Addition v. Brom an einige ungesättigte Substanzen entwickelte Wärmemengen 171.

Lowry (T. M.), Stereoisomere Derivv. d. Camphers 550.
de Luancö (J. R.), La alquimia en Espana [1015].
Luckow (C.), Direkte elektrolytische Darst. von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen 399*.
Lugan, siehe: Dutremblay.
Luggin (H.), Photoelektrische Erscheinungen u. photographischer Prozefs 689.
Lumière (A.) u. (L.), Darst. v. Pigmentbildern ohne Übertragung 1168*.
Lummer (C.), Licht und Leuchten 929. 993.
Lunde, siehe: Friis (F.).
Lunge (G.) u. Cedercreutz (E.), Analyse d. technischen Calciumcarbids und Acetylens 1058.
Lunge (G.) u. Harbeck (E.), Best. der Dicarbonatkohlens. 638.
Lunge (G.) und Millberg (C.), Verh. d. verschiedenen Arten von Kiesels. zu kaustischen und kohlensauren Alkalien 389. 433.
Lutz, Amygdalin u. Emulsin in d. Samen gewisser Pomaceen 1054.
Lutz (L. C.), Contribution à l'etude chimique et botanique des Gommes [820].
Lux (J.), Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 927*.
Lymn (A. H.), Kaliumpercarbonat und Oxydation d. Leukobase zu Akridingelb 279.

Maass (E.) u. Wolffenstein (R.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin u. Tetrahydroisochinolin 1026.
Mabery (Ch. F.), Bestandteile d. Petroleums 258.
Mabery (Ch. F.) und Hudson (E. J.), Brechungsvermögen der in vorstehender Arbeit beschriebenen Kohlenwasserstoffe u. Chlorderivv. 259.
Mac Cay (L. W.), Erkennung der Sulfoxyarsenss. 386.
Mac Conell (A. H.) u. Hanes (E. S.), Oxyde d. Kobalts u. d. Kobaltite 99.
Mac Coy (H. N.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf d. Chloride v. Carbodiphenylimid 117. 411.
Macdonald (J. M.), Maschine zum Entrinden v. Pflanzenstengeln 927*.
Mac Farland (B. W.), siehe: Wheeler (H. L.).
Mach (E.), Populär-wissenschaftliche Vorlesungen [1125].
Mac Intosh (D.), Löslichkeit u. Gefrierpunkt 87.
Maercker, Futterwert d. Kakaoschalen 626.
Maertens (E.), Vorrichtung zum Reinigen von Wolle 1088*.
Magnanini (G.) und Malagnini (G.), Thermische Leitfähigkeit d. roten Dämpfe 460.
Magnier de la Source (L.), Rk. des Filtrierpapiers 909.
Mahon (R. W.), Best. von Phosphor in Stahl 1157.
Mai (J.), siehe: Fronstein (M.).
Maiborn (A.), siehe: Werner (A.).
Majorana (A.), Darst. der Diamanten 887.
Malagnini (G.), siehe: Daccomo (G.).
Malagnini (G.), siehe: Magnanini (G.).
de Malander (A.), Schleuder mit Vorrichtung zu gesondertem Auffangen der Abläufe 560*.
Mallickh (A.) und Henke (K.), Ausschliefsen d. Nachproduktarbeit bei der Rohzuckerfabrikation 1168*.
Malosse (Th.), siehe: Battandier.
v. Maltzan (M.) u. Böcker (G.), App. zum Entbittern v. Lupinen 558*.
Mamontoff (W.), Gemischter Äther mit tertiärem Radikal 408.
Manceau (E.), Sur le Tannin de la Galle d'Alep et de la Galle dé Chine [153].
Manuelli (C.), siehe: Paternò (E.).
Maquenne (L.), Molekulargew. der lösl. Substanz keimender Samen 1054.
Maramaldi (L.), Studio biologico della Coronillina [963].
Marburg (E. C.), siehe: Hofmann (K. A.).
Marboutin (F.) und Franck (M.), Best. der im W. enthaltenen organ. Substanz mittels Kaliumpermanganat 980.
Marboutin (F.) u. Pécoul (A.), Titration v. Schwefelsäurelsgg. 981.
Marcuse (G.), Phosphorausscheidung bei Stoffwechselverss. mit Caseïn 866.
Marfori (P.), Biolog. Wrkg. d. Cotarnins 368.
Markownikoff (W.), Unterss. in der Hexamethylenreihe 195. — Einw. v. Jodwasserstoff auf einige cyklische Verbb. bei hoher Temperatur 195. — Methylcyklopentane verschiedenen Ursprunges und einige ihrer Derivate 196. — Überführung d. cyklischen Amine in Kohlenwasserstoffe 343.
Marsden (F.), siehe: Dobbie (J. J.).
Marsh (J. E.) u. Gardner (J. A.), Darst. von Camphenol aus Campher 303.
Marshall (H.), Verbesserte Form des Bunsenbrenners 163. — Persulfate 173.
Martin (H. W.), siehe: Perkin (A. G.).
Martz (M.), Volumetrische Best. v. Aceton im Harne 232.
Marx, Klärmethoden für Kanalwässer 425.
Mascart (E.) und Jaubert (J.), Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme [153].
Massol (G.), Thermische Unters. d. Korks. 542. — Thermische Unters. d. Sebacins.

542. — Normale Säuren der Oxalsäurereihe 543.
Mastbaum (H.), Zinnbest. in Weifsblech 224.
Matern (J.), Verschlufs für Öfen mit ununterbrochenem Brennkanal 608*.
Mathews (A.), Spermatozoen 778.
Mathews (J. A.), siehe: Miller (E. H.).
Matignon (C.), Thermische Unters. des Mono- u. Dinatriumacetylens 19.
Matthiessen (F. O.), Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe 880*.
Maumené (E. J.), Application rigoureuse des deux Lois générale d'Action chimique [877].
Maxim (H.), Rauchlose Pulvermischungen 450.
Mayer (B.), siehe: Plöchl (J.).
Mayer (F.), Depolarisationsmasse für galvanische Elemente 398*.
Mayer (K. J.), Aufbereiten von Kohle 608*.
Mazzara, Lezioni di Chimica [604].
Meade (R. K.), Best. v. Blei in Bleierzen 222. — Neuer App. zur Best. v. Schwefel in Eisen u. Stahl 634.
Meeker (G. H.), Best. d. Kiesels. in Hochofenschlacken 70.
Mehner (C. H.), Darst. v. Ammoniak aus Luftstickstoff 880*.
Mehner (H.), Darst. v. Cyangas 606*.
Meidinger (H.). Das Geräusch d. durch Luftmischung entleuchteten Gasflamme d. Bunsenbrenners 882.
Meissen (E.) u. Schroeder (G.), Blutveränderungen im Gebirge. Beitrag zur Pathologie d. Blutes 208.
Meissl (E.), Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode u. Butterkontrolle 505.
Meissner (G.), Neue Bildungsweise der Mesoweins. 339.
Melzner (E. J.) u. Kremers (E.), Zus. d. Öls v. Monarda fistulosa (L.) 41.
Mendelssohn (H. E.), Darst. v. kupferstichähnlichen Photographien 720*.
Menschutkin (N. A.), Quantitative Best. d. Amine in deren Salzen 435. — Siedepunkte isomerer Verbb. d. Fettreihe 1067.
Mercier (G.), Best. des Caseïns in der Frauenmilch 504.
Merck (E.), Darst. von Benzylmorphin 158*. — Darst. v. Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzkatechin 655*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin u. Formaldehyd 1063*.
Merck (L.), Gegenwärtiger Stand der Hyoscinscopolaminfrage 362.
Merrick (S. G.) u. Washburn (H. L.), Kondensationsapp. 605*.
Merrill (G. P.), Asbest u. asbestähnliche Mineralien 632. — Diabases v. Medford 679.
Messinger (C.), siehe: Szarvasy (E.).
Metzger (P.), Charakeristik d. Holzkörpers d. Eiche 1151.
Metzner (Verbb. d. Tellurjodids u. -bromids mit den entsprechenden Haloidss. 327. — Einw. v. Tellurchlorid u. Tellurfluorid auf d. entsprechenden Haloidss. 406.
Meunier (J.), Fällung von Schwefelzink zur Best. dieses Metalles 72.
Meyer, siehe: Chemische Fabrik.
Meyer (H.), Anleitung zur quantitativen Best. d. organ. Atomgruppen [508]. — Cantharidin 770. — Siehe: Herzig (J.).
Meyer (J. L.), siehe: Bromwell (W.).
Meyer (L.), siehe: Möhlau (R.).
Meyer (R.), Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chem. Konst. 930. — Jahrbuch d. Chemie [1015]. — Siehe: Bolley (P. A.).
Meyer (R.) und Gnehm (R.), Neuere Entwicklung d. Teerfarbenindustrie IV [508].
Meyer (V.), Esterbildg. einfach substituierter Benzoëss. 1072. — Siehe: Frenzel (K.). — Siehe: Hutzler (R.).
Meyer (V.) und Molz (W.), Angebliche Umlagerung in d. Mesitylenreihe 202. — v-Durolcarbons. 202.
Meyer (V.) u. v. Recklinghausen (M.), Dampfdichtebest. bei extremen Hitzegraden 721.
Meyer (V.) u. Saam (E.), Zeitlicher Verlauf d. Oxydation von Gasen durch Fll. 788.
Meyer (V.) und Scharvin (W.), Hexahydrobenzophenon 759.
Meyer (V.) und Weil (H.), Eine Isomere der Triphenylakryls. und Umwandlung dieser in jene 118.
Meyer (W.), Beurteilung d. Malzbiere 526. — Bodenimpfung mit Bakterien für Leguminosen 624. — Bodenanalyse 624.
Meyerhoffer (W.), Abänderungen am Beckmann'schen App. 85. — Darst. von Chlorkalium und Chlormagnesium aus Carnallit 453*. — Anw. d. chem. Gleichgewichtslehre auf komplexe anorganische Verbb. 466. — Uneinengbare Lsgg. 466. — Reinigung v. natürl. Carnallit 880*. — Siehe: Van't Hoff (J. H.).
Meyn (R.), Die absoluten mechanischen, kalorischen, magnetischen, elektrodynamischen u. Licht-Mafs-Einheiten [877].
Michaelis (H.), siehe: Freund (M.).
Michel (K.), Tabelle für Bier [154].
Michel-Levy (A.), Best. d. Feldspäte in Dünnschliffen 675.
Michler (J. R.), Darstellungsweise chem. reinen Schwefelwasserstoffgases 724. — Raffinierung d. Mineralöle mit Wasserglas 1040.
Mierzinski (S.), Darst. wasserdichter Stoffe u. Gewebe auf sogen. chem. Wege

[452]. — Handbuch d. Farbenfabrikation [877].
Mihály (R.), Gefrierpunktserhöhungen in Benzollsgg. 827.
Miller (A.), Darst. v. langen Fäden aus Seidenraupen 1088*.
Millberg (C.), siehe: Lunge (G.).
Miller (C. H.) u. Mathews (J. A.), Ferrocyanide d. Zinks u. Mangans 538.
v. Miller (W.), Synthese v. organ. Säuren 796.
v. Miller (W.) u. Kiliani (H.), Lehrbuch d. analytischen Chemie [154].
v. Miller (W.) u. Rohde, Karmins. 498.
Mindes (J.), Manuale der neuen Arzneimittel [508].
Minguin, siehe: Haller (A.).
Minunni (G.), Isomerien v. Oxydationsprodd. d. Hydrazone 897. — Derivv. d. α-Benzylphenylhydrazins 898. — Konst. des Dehydrobenzalphenylhydrazons etc. 899. — Einw. v. Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R.CH : CH.CO.CH.CH. R 900. — Einw. der Säurechloride auf Hydrotetrazone 901.
Miron (F.), Les Huiles Minérales [604].
Mitscherlich (A.), Beschleunigung des Extragerbens 927*. — Darst. von Klebstoffen 1126*.
Mittelmeier (H.), Einw. d. Diastase auf d. Stärke 1010.
Mixer (Ch. T.) u. Dubois (H. W.), Best. d. unl. Phosphors in Eisenerzen 635.
Mixter (W. G.), Elektrosynthese 403.
Miyoshi (M.), Schwefelrasenbildung und Schwefelbakterien 1014. — Massenhaftes Vork. v. Eisenbakterien in d. Thermen v. Ikao 1014.
Mjoën (J. A.), Polymethakryls. 183. — Ätiologie des Ranzigwerdens der Fette 526.
Modica (O.), Wirkg. von Salicylaldehyd, Salicylaldoxim u. Acetoxim 500.
Möhlau (R.) und Meyer (L.), Bismarckbraun 1020.
Möller (G.), Trockenvorrichtung 820*.
Möller (H.), Vork. von Phloroglucin in d. Pflanzen 1151.
Möller (J.), Vegetabilien im menschlichen Kote 668. — Siehe: Hammerl (H.).
Möllmann, siehe: Dierks.
Mörbitz (J.), Die würzenden Bestandteile v. Capsicum annuum L. und Capsicum fostigiatum Bl. 593.
Moerk, siehe: Frank.
Moerk (F. X.), Analyse des Opiums 917.
de Moerloose (E.), Schälverfahren für Getreide, für Zwecke d. Brauerei, Glucosefabrikation etc. 653*.
Mörner (C. Th.), Schwefelsäuregehalt in d. Knochenasche 776.
Mohr (E.), Einw. von Diacetonitril auf Aldehyde 946.
Moïse (J. R.), Darst. von Alkalicyaniden u. Ferroalkalicyaniden 156*.
Moissan (H.), Darst. v. Ceriumoxyd 99. — Le Four électrique [154]. — Der elektrische Ofen [508]. — Analyse des Aluminiums u. seiner Legierungen 641.
Moissan (H.) u. Dewar (J.), Verflüssigung d. Fluors 92. 995.
Moissan (H.) und Étard (A.), Thorium u. Thoriumcarbid 1134.
Moissan (H.) u. Williams (P.), Darst. u. Eigenschaften v. Calcium-, Strontium- u. Bariumborid 1095.
Moitessier (J.), Verbb. des Phenylhydrazins mit Metallbromiden 297. — Verbb. d. Phenylhydrazins mit d. Metalljodiden 354. — Verbb. d. Phenylhydrazins mit Metallnitraten 524. — Verbb. d. Phenylhydrazins mit Metallacetaten 1177. — Siehe: Ville (J.).
Mols (W.), siehe: Meyer (V.).
Monnet (E.), Sur l'étude calorimetrique complète d'un Sel [820].
Monnet (P.) u. Koetschet (J.), Sacchareïne 521.
Montemartini (C.), γ-Ketonss. 730. — Einw. v. Chlor auf Isovalerians. 1100.
Montemartini (C.) u. Trasciatti (D.), Best. d. Morphins im Opium 1164.
Monterde, Chavant & George, Elektrodenplatten für elektr. Sammler 823*.
Moor (C. G.) siehe: Bodmer (R.).
Moor (C. G.) siehe: Pearman (F. H.).
Moore (T. S.) siehe: Hewitt (J. T.).
v. Moraczewski (W.), Mineralbestandteile d. menschlichen Organe 778. — Enzyme 1187.
Moreau siehe: Cazeneuve (P.).
Moreschini (R.). Zus. einiger griechischer Weine 990. — Seifenanalysen 992.
Morgan (J. L. H.), Theory of Solution [508].
Morgan (J. L. R.) siehe: Helm (G.).
Morison (W.), Tragbare galvanische Batterie 398*.
Moritz (J.), Weinstatistik für 1895 990.
Morpurgo (G.), Ein neuer Perforator 60. — Alkoholbest. im Weine 230. — Erkennung d. Saccharins in d. Weinen 531. — Nachw. d. Jodoforms 643.
Mosnier (A.), Verbb. v. Bleijodid mit anderen Jodiden v. Metallen u. organ. Basen 1137.
Mouneyrat (A.), Einw. v. Chlor auf Chloral in Ggw. v. $AlCl_3$ 797. — Einw. v. Brom auf Chloral in Ggw. v. $AlCl_3$ 797. — Einw. v. Chlor auf Pentachloräthan in Ggw. v. $AlCl_3$ 797. — Einw. v. Chlor auf Acetylentetrabromid in Ggw. v. $AlCl_3$ 798.
Mouneyrat (A.) siehe: Antheaume (A.).
Mourelo (J. R.), Strontiumsulfid 96. — Phosphoreszenz der Strontiumsulfids 96. — Farbe d. Phosphoreszenz d. Schwefel-

strontiums 329. — Beständigkeit d. phosphoreszierenden Strontiumsulfide 983.
Moureu (Ch.), Monobromcampher 303. — Veratrylendiamin 421. 800.
Mügge (O.), Mineralog. Notizen 802.
Müller (E.), Farbenhautbelag für Fufsböden- od. Wandflächen 1127*.
Müller (G.), Landwirtschaftliche Giftlehre [1015].
Müller (H.), Wärmeaustauschvorrichtung 154*.
Müller (J. A.), Zus. zweier Weine 442.
Müller (O.) siehe: Pfeiffer (Th.).
Müller (P.) siehe: Löhler (Th.).
Müller (R.), Kondensation v. Guanidin u. Harnstoff mit Oxalessigester 478.
Müntz, Analyse chimique [784].
Muir (M. M. P.), Course of practical Chemistry [963].
Mulder (E.), Ein Peroxynitrat des Silbers 254.
Munby (A. E.), Bunsenbrenner für Acetylen 1.
Murmann (E.), Reinigung d. käuflichen Kalium u. Natrium hydricum alcohole depuratum 94. — Verbrennungsschiffchen mit Abteilungen 163.
Muthmann (W.) und Schroeder (E.), Trennung d. Tellurs vom Antimon 388.
Muttelet (F.), Einw. v. Benzoylchlorid auf d. monosubstituierten o-Diamine 483. 973. — Neue Gruppe v. Amidinen 548. — Dinitrophenyldiacetylmethan 799.
Mutzka (E.), Wasserdichter u. schlagwettersicherer Überzug f. Sprengpatronen 536*. 720*.
Myers (H. C.), Monochlordiparakons. 20. 184.
Myers (J. E.) u. Braun (F.), Zers. der Silbersalze unter Druck 610.
Mylius (F.) und Funk (R.), Löslichkeit einiger Salze 325.

Nagy (D.), Verkoken v. Braunkohle 923*.
Nahke (A.), α-Dithiënyläthylmethylketon oder Acetyl-α-Dithiënyläthan $CH_3.CO.C(C_4H_3S)_2.CH_3$ 845. — Dithiënyläthan u. Dithiënyläthylene 845. — Dithiënylphenylmethan 844. — Kondensation v. Jodthiophen mit Benzaldehyd 845.
Nakamura (T.), Verh. v. Hefe bei hoher Temperatur 818.
Name siehe: Van Name.
Nasini (R.), Neuere Gesetze betreffend d. Molekularvolum v. Fll. 931. 1046.
v. Nathusius (S.), Einfl. d. Oxals. in Futterstoffen 961.
Nattermann (H.) u. Hilger (A.), Nachw. d. Phosphors bei forensisch-chem. Arbeiten 981.
Naumann (A.), Chemikerprüfung [1125].
Navarro (F.), Quirogit 57.
Nawratzki (E.), Cerebrospinalfl. 1032.
Negami (K.), Physiol. Wrkg. v. neutralem schwefligsauren Natron auf Phanerogamen 865.
de Negri (G.) und Fabrice (G.), Paraguayisches Mocayaöl 1054.
Nencki (M.), Organ. Synthesen durch Abspaltung v. Halogenwasserstoff mittels Eisenchlorid 479.
Nencki (M.) siehe: Bialobrzeski (M.).
Nencki (M.) u. Stoeber (E.), Einw. d. Säurechloride auf Benzol 479.
Nernst (W.), Das chem. Gleichgew. 11. — Elektrolytische Zers. wss. Lsgg. 323. — Kapillarelektrische Verss. 786.
Nernst (W.) u. Borchers (W.), Jahrbuch d. Elektrochemie [451].
Nessler (J.), Die Bereitung, Pflege und Unters. d. Weines [1125].
Netto (M.) siehe: Hering (C. A.).
Neudecker (J.), Ofensystem 922*.
Neudörfer (J.) siehe: Friedländer (P.).
Neumeister (R.), Lehrbuch d. physiol. Chemie [534].
Neville (F. H.) siehe: Heycock (C. T.).
Newman (H. E.) siehe: Norton (T. H.).
Nicchiotti (G.) siehe: Tarugi (G.).
Nicloux, Best. kleiner Mengen Methylalkohol, Formaldehyd u. Ameisens. 916.
Niederstadt (B.), Wassergehalt v. Rohkaffee 142. — Eisengehalt v. Pflanzenaschen 142.
Niedringhaus (A.), Vorbereiten v. Stahl zum Emaillieren 156*.
v. Niementowski (St.) siehe: Kowalski (M.).
Nietzki (R.), Chemie d. organ. Farbstoffe [1125].
Nietzki (R.) u. Knapp (Th.), Derivv. d. Dioxynaphtalins 124.
Nietzki (R.) u. Schedler (A.), Synthese v. symmetrischem Tetramidobenzol 346.
Nishimura (Y.), Die Chemie d. Soja-Saucen-Fabrikation 817.
Nitsch (A.) u. Heymann (O.), Trocknen u. Zerkleinern v. Superphosphat 607*.
Nitze (H. B. C.), Monazit zur Gewinnung v. Thorium 1112.
Nivière (G.) siehe: Carles (P.).
Noaillon (A.), Best. d. Schwefels in Kiesen u. Blenden 64.
Nolf (P.), Nachw. d. Carbamins. 1001.
Norton (T. H.), Derivv. d. Benzolsulfons. 1139.
Norton (T. H.) und Newman (H. E.), Lösl. Verb. des Hydrastins mit Monocalciumphosphat 1186.
Norton (T. H.) u. Roth (D. M.), Existenz d. Orthokiesels. 1096.
Notkin (J.), Darst. eines Fermentes 157*.
Novák (V.), Leitfähigkeiten u. Gefrierpunkte von Lsgg. von W. in Ameisens 244.

Noyes (A. A.), Detailed Course of qualitative chemical Analysis of Inorganic [968]. — Kinetische Theorie d. Lsgg. 1130.
Noyes (A. A.) u. Abbot (Ch. G.), Best. d. osmotischen Druckes mittels Dampfdruckmessungen 90.
Noyes (A. A.) und Whitney (W. R.), Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lsgg. 694.
Nussbaum (A.), Ablösen elektrolytischer Niederschläge 155*.
Nuttall (G. H. F.) u. Thierfelder (H.), Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal 367.

Ochsenius (C.), Verschiedene Grade v. Durchsichtigkeit an einzelnen Chlornatriumkrystallen 375.
Oddo (G.), Menthon 759. — Substanzen d. Camphergruppe 761.
Oddo (G.) siehe: Lo Monaco (D.).
Oechsner de Coninck, Löslichkeit des Ecgonins 132. — Einw. d. Tannins und d. Galluss. auf Chinolinbasen 421.
Oesterreich (M.), Reduktions- u. Oxydationsverss. am α-μ-Dimethyloxazol 1023.
Oetker (A.), Darst. v. Marzipan 925*.
Oetling (C. F. W. A.), Verfestigung geschmolzener Gesteinsmassen unter Druck 1195.
Ofenschüssl (L.) s.: Rothmund (O.).
Ogg (A.), Lösungsgleichgew. zwischen Amalgamen u. Elektrolyten 11.
Ohmann (O.), Fundamentalverss. zur Unters. d. Luft 327.
Ohly (J.), Best. d. Phosphors in Stahl, Eisen u. Eisenerzen 1058.
Okumura (J.), Chemie d. Sake-Brauerei 817.
Oliviero, Feststellung d. Gesamts. im Harn 232.
Oppenheimer (S.) siehe: Killing (K.).
Oppermann (E. L.), Amalgamation mitt. Quecksilberdampf 156*.
Orlis siehe: Thoms (H.).
Orloff (N.), Technik zur Hydroproteolyse u. Isolierung v. Amidoss. 192. 193.
Orloff (N. A.), Gehalt an Melezitose in d. Manna 1068.
Ortmann (A.), Best. d. Milchzuckers in d. Milch 814.
Osborne (Th. B.), Proteïde d. Maissamen 594.
Osborne (Th. B.) u. Campbell (G. F.), Proteïde d. Lupinensamen 207. — Proteïde v. Vigna Catjang 318. — Proteïde d. weifsen hülsigen Adzuki-Bohne 318. — Einw. kleiner Mengen v. Säuren auf d. Löslichkeit v. Globulin in Salzlsgg. 318. — Proteïde d. Sonnenblumensamen 318.
Osmond (F.), Legierungen d. Silber-Kupfergruppe 101.
Ost (H.), Drehungsvermögen u. Entwässerung d. Maltose 695.
Ostertag, Unterscheidung roher v. gekochter Milch 143.
Ostrogovich (A.), Methyldioxytriazin 897.
Ostrogovich (A.) siehe: Schiff (H.).
Ostwald (W.), Lehrbuch d. allgemeinen Chemie [1125].
Ostwald's Klassiker d. exakten Wissenschaften [534].
Oswald (A.), Jodgehalt der Schilddrüsen 367.
Oteha (N.), Schwefelbest. in Koks 63.
Ott (A.), Säurebest. im Bier 1200.
Otto (R.) u. Stoffel (F.), Das zweite Stilben 488.
Overton (J.) siehe: Hugill (A. M.).
Owen (W.), Darst. v. Kunststein unter Druck 608*.

Paal (C.) u. Demeler (C.), α-α'-Diphenylpyridin u. -piperidin 310.
Paal (C.) u. Haertel (F.), Derivv. d. Diacet- u. Dibenzoylbernsteinsäureesters 731.
Palas, Farbrk. d. Rübenöls 225.
Palmaer (W.), Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit u. Konzentration d. Wasserstoffionen 10. — Krystallform einiger Iridiumverbb. 609.
Panaotovic (J.), Das Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Ggw. u. Zukunft [604].
Panormoff (A. A.), Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine 595. 865.
Paris (G.) siehe: Bornträger (A.).
Parker (M. A.) s. Henderson (G. G.).
Parsons (C. C.), Trocknen empfindlicher organ. Stoffe 225.
Pasquali (A.), Einw. v. Cyanessigester u. Ammoniak auf fette Ketone 20.
Pasqualis (G.), Antiseptische Eigenschaften d. Holzrauches 1012.
Passerini (N.), Stickstoffmengen, welche durch Wiesenklee in verschiedene Bodenarten eingeführt werden 53. — Absorptionsvermögen d. Streumittel für Ammoniumcarbonat 959.
Passy (J.), Gewinnung v. Blütenparfüm 43.
Passy (J.), Petitgrainsöl 134.
Paternò (E.) u. Ampola (G.), Maximalerniedrigung d. Gefrierpunktes von Gemischen 565.
Paternò (E.) u. Manuelli (C.), Kryoskopische Studien mit d. Acetylderivv. d. Weinsäureester 263.
Paul u. Cownley, Paraformaldehyd als Antisepticum 710.
Paul (Th.) siehe: Krönig (B.).
Pauli (H.), Wertbest. d. käuflichen Natriumnitrats 385. — Nitrogurete 790. — Extraktion v. Gold 1120.

Pawlewski (B.), Unsicherheit d. Guajakrk. auf wirksame Diastase 230.
Paysan, Darst. v. trockenem Superphosphat 52.
Pearman (T. H.) u. Moor (C. G.), Analysis of Food and Drugs [963].
Péchard (E.), Manganimolybdate 408.
v. Pechmann (H.), Gemischte Amidine 484. — Einw. v. Diazomethan auf Nitrosobenzol 1139. — Glyoxalosazon aus Formaldehyd 1176.
v. Pechmann (H.) u. Heinze (B.), Gemischte Amidine 485.
Peck (O. B.), Scheidezentrifuge 824*.
Peckham (S. F.) u. (H. E.), Analyse v. Asphalt 235.
Pécoul (A.), siehe: Marboutin (F.).
Pellat (A.), Dupperay und Goisot, Thermodynamique [154].
Pellat (A.), Cours de Physique générale [452].
Pellet (H.), Best. des Invertzuckers 149. — Löslichkeit des Kalkes in 10%iger Zuckerlsg. 921. — Titrimetrische Best. d. Zinks in seinen Erzen 1160.
Pelissier (G.), L'Eclairage à Acétylène [154].
Pelzer (J.), siehe: Auwers (K.).
Penfield (S. L.), Hamlinit u. Bertrandit 1191.
Penfield (S. L.) und Foote (H. W.), Bixbyit, ein neues Mineral 674. 1192. — Ilmenit 802. 1192. — Röblingit 1116.
Penfield (S. L.) u. Frenzel (A.), Identität v. Chalkostibit 599. — Chalkostibit 1192.
Péniakoff (D. A.), Darst. von Bariumaluminat 1087*. — Darst. v. Alkalialuminaten 1087*.
Penney (Ch. G.), siehe: Fischer (E.).
Pentecost (S. J.), Entfernung v. Mineralölflecken aus Baumwollgeweben 239.
Péré (A.), Biolog. Verbrennung des Propylglykols 517.
Perkin (A. G.), Apiin u. Apigenin 312. 495. — In der Alizarinfabrikation gebräuchliche analytische Methoden 447. — Die gelben Farbstoffe verschiedener Gerbmaterialien 1047.
Perkin (A. G.) und Martin (H. W.), Rhamnazin 313. 495.
Perkin (F. M.), siehe: Hantzsch (A.).
Perman (E. P.), Ramsay (W.) u. Rose-Innes (J.), Versuche, die adiabatischen Verhältnisse d. Äthyloxyds zu bestimmen 464.
Perrin (J.), Rayons cathodiques et Rayons de Roentgen [963].
Pesci (L.), Merkurioanilin 482. — Quecksilberverbb. organ. Basen 896.
Petermann (A.), Sind die chem. Sterilisationsmittel d. menschlichen Exkremente dem Boden schädlich? 626. — Fälschungen in Belgien 783. — Fälschungen in Ungarn 908.
Peters (J.), siehe: Hellriegel (H.).
Petersen, siehe: Friis (F.).
Petersen (J.), Elektrolyse v. Alkalisalzen organ. SS. 518.
Petit (A.) u. Polonovski (M.), Pilocarpin u. Pilocarpidin 133. — Isomerie d. Pilocarpidins mit d. Pilocarpin 361.
Petit (P.), Verzuckerungsprodd. d. Stärke durch Diastase 574.
Petschow (G.), Darst. v. Alkalicyaniden 1167*.
Pfeiffer (G. J.), Die spez. Gewichte der Lsgg. v. Schwefel in Schwefelkohlenstoff 828.
Pfeiffer (O.), Best. des Sauerstoffes im Leuchtgas 62.
Pfeiffer (Th.), Eber (W.), Götze (K.) u. Müller (O.), Bildg. der Hippurs. im tierischen Organismus 367.
Pflüger (E.), Entstehung des Fettes aus Eiweifs 780.
Pfob (A.), Nitrosoprodd. d. Monoäther d. Brenzkatechins 970.
Phelps (J. K.), Verbrennung organ. Substanzen auf nassem Wege 1199. — Siehe: Dunlap (F. L.).
Philip, siehe: Hundeshagen.
Philip (J. C.), Das dielektrische Verh. flüssiger Mischungen 825.
Philippe (L. A.), Reinigen von Filterflächen 821*.
Philippi (E.), Vorkommen v. Mikroklin im Spessart 680.
Piccini (A.), Alaune d. Vanadiumsesquioxyds 102.
Piccinini (A.), Trimethyloxyindolin 120. — Siehe: Ciamician (G.). — Siehe: Brown (H. T.).
Pictet (A.), La Constitution chimique des Alcaloïdes végétaux [820].
Pictet (A.) und Genequand (P.), Jodmethylate d. Nikotins 862.
Picton (H.) u. Linder (S. E.), Lsg. und Pseudolsg. 10.
Pieper (C.), Verarbeitung stickstoffhaltiger Substanzen auf Ammoniak 1086*.
Pieper (C.), Fellner und Ziegler, Gewinnung v. Ammoniak 1086*. — Verarbeitung stickstoffhaltiger Stoffe 1086*.
Piloty (O.) u. Ruff (O.), Reduktion des tertiären Nitroisobutylglycerins 334. — Aminoalkohole d. Fettreihe 832.
Piloty (O.) und Stock (A.), Quantitative Trennung d. Arsens vom Antimon 387.
Pincussohn (L.), Metallverbb. d. Pyridins u. Elektrolyse d. Pyridins 311.
Pinerùa (E.), Trennung d. Nickels von Kobalt, des Nickels v. Eisen u. d. Kobalts v. Aluminium 684.
Pinner (A.), Einw. v. Hydrazin auf den Imidoäther 752. 944. 973.

Pinner (A.) und Goebel, Derivv. aus Phenylacetimidoäther 755.
Pinner (A.) u. Salomon (A.), Derivv. aus β-Naphtimidoäther 758.
Pionchon, Molekularvolume verschiedener Kohlehydrate bei 0° 342.
Pirsson (L. V.), Pyroxen v. Montana 375.
Pisani (F.), Calcit v. Joplin 55. — Thaumasit 1193.
Pisarjevsky (L. W.), Elektrolyse d. β-Methylglycin- u. β-Methylglycerinss. 339. 659. — Thermochemische Unterss. einiger organ. SS. 170. 694. — Siehe: Tanatar (S.).
Pitt (A. E.), siehe: Hewitt (J. T.).
Piutti (A.), o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid 292. 752.
Plagge und Lebbin, Unterss. über das Soldatenbrot [877].
Planck (M.), Grundzüge d. Thermodynamik [154].
Plancher (G.), siehe: Ciamician (G.).
Plath (E.), Entschuppen v. Fischen 924*.
Platt (Ch.), Der normale Urin 74.
Plattner (C. F.), Probierkunst mit dem Lötrohre [820].
Plöchl (J.) u. Mayer (B.), Phenylglycerins. 350.
Podewils'sche Fäkalextraktfabriken, Rotierendes Dampfgefäfs 820*.
Poirier (F.), Kohlensäurepatrone zur Abspundung d. Biere 559*.
Pollack (A.), Ziegelpressen 1087*.
Pollacsek (E.), Verfahren, die bei der Verbrennung von Kohlen auftretende schweflige Säure unschädlich zu machen 1082*.
Pollak (Ch.), Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden 606*.
Pollak (J.), siehe: Weidel (H.).
Pollak (K.), siehe: Donath (E.).
Polonovski (M.), siehe: Petit (A.).
Pommerehne (H.), Einw. d. galvanischen Stromes auf einige Alkaloide 555. — Oxydation v. Äthyltheobromin mit chlorsaurem Kali u. Salzs. 1047.
Pond (F. J.) u. Beers (F. T.), Derivv. d. Eugenols 1182.
Ponsot (A.), Präzisionskryoskopie 566. — Kryoskopie d. Milch u. d. Fll. d. Organismus 596. — Kryoskopie d. Milch 866.
Poore (G.), Elektrolyse 606*.
Pope (F. G.), siehe: Hewitt (J. T.).
Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).
Popp (G.), Konservierungsmethoden und Färbung v. Wurst- u. Fleischwaren 905. — Siehe: Fresenius (C.).
Popper (O.), siehe: Gustavson (G.).
Posner (Th.), o-Cyanbenzaldehyd 410.
Pospjechoff (A.), Einw. einer Mischung v. Zink u. α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd 571. 839.
Pott (R.), siehe: Weber (K.).
Pouget, Kaliumsulfoantimonite 328. — Silbersulfoantimonite 331.
Power (F. B.) und Kleber (C.), Öl der Sassafrasrinde 42.
Prall (F.), siehe: Stoermer (R.).
Pratt (J. H.) u. Foote (H. W.), Wellsit 55. 1117.
Pratt (J. H.), siehe: Wheeler (H. L.).
Prausnitz (W.), Zus. d. Kotes bei verschiedenartiger Ernährung 669. — Siehe: Hammerl (H.).
Precht (J.), Unterss. über Kathodenstrahlen [508].
Prenntzell (W.), Einw. von Chlor auf Trichlor-o-diamidotoluol 290.
Prianitschnikow (D.), Eiweifszerfall bei d. Keimung [1125].
Přibram (R.) u. Glücksmann (K.), Zusammenhang zwischen Volumänderung und d. spez. Drehungsvermögen aktiver Lsgg. 618. 993.
Prinsen, Die Zuckerarten d. Zuckerrohrs 188.
Priwoznik (E.), Zus. d. Blättertellurs 54.
Procter (H. R.), Analyse v. Chromsalzen 221.
Proksch, Rhabarbernachw. im Harn 230.
Propfe (H.), Gewinnung von Wasserglas 156*. — Darst. v. Wasserglas 453*.
Prost (E.), siehe: de Koninck (L. L.).
Prud'homme (M.), Umwandlung der p-Nitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine 416.
Prunier (L.), Darst. v. gewöhnlichem Ä. 21. 185. 340.
de la Puerta (G.), Tratado de Quimica inorganica [1125].
Pugliese (A.), Einfl. d. Kohlehydrate d. Fettes u. d. Leimes auf d. organ. Stoffwechsel 620.
Pum (G.), Darst. v. Vanillin aus Eugenol 454*.
Purgotti (A.), Einw. des Hydrazodicarbonamids auf Hydrazinsulfat 264. 569. 613.

Quaglio (J.), Einstampfen d. Kohle 923*.

Rabe (P.), Isoxazolone 345.
Raimondi (C.), Teerfarbstoffe im Wein 74.
Ramage (H.), siehe: Hartley (W. N.).
Ramm, Wirkg. verschiedener Kraftfuttermittel auf die Milchergiebigkeit d. Kühe 1082.
Rammelsberg (C.), Arsenverbb. d. Eisens, Nickels u. Kobalts 725. — Formel des Apatits 802.
Ramsay (W.), siehe: Perman (E. P.).
Ramsay (W.) und Travers (M. W.), Durchgang v. Helium oder Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen 14.

Ramstedt (C. W.), App. zum Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Fll. 536*.
Randall (W. W.), Durchdringung von heifsem Platin durch Gase 611.
Ranson (G.), Entfärben von Zuckersaft durch Wasserstoffsuperoxyd 560*.
Rasch (H.), Gewinnung von Weins. aus Weinhefe 655*.
Raspe (K.), Desinfektionsmittel 155*.
Rassmann (W.), Beurteilung d. Fruchtsäfte, Fruchtsirupe, Limonadenessenzen u. -sirupe 391.
Rau (A.), Aschengehalt von Gewürzen 1034.
Rauscher (R.), Darst. von galvanoplastischen Formen 899*.
Rawson (W. S.), Elektrolytisches Bad 822*.
Rây (P. Ch.), Einw. v. Natriumhyponitrit auf Merkurilsgg. 726. — Darst. v. Merkurihyponitrit 727.
Raydt (W.), App. zur Gewinnung von Kohlens. aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen 400*. — Sättigungsapp. mit Filter 925*.
Rayleigh, Zähigkeit v. Wasserstoff 1096.
Rayman (B.) u. Sulc (O.), Inversion der Saccharose durch W. 476.
v. Recklinghausen (M.), siehe: Meyer (V.).
Redwood (J. J.), Practical Treatise on Mineral Oils and their by-products [508].
Regensdorffer (C.), siehe: Lippmann (E.).
Reich (C.), Reinigen v. Ricinusöl 1088*.
Reichard (C.), Einw. d. arsenigen S. auf Metalloxyde, Oxychloride u. Amidochloride 888.
Reimann (M.), Färberei d. Baumwolle u. der anderen vegetabilischen Faserstoffe [1125].
Reimer, siehe: Haarmann.
Reinecken (A.), Kipptrog für Wasserreinigungsapp. 824*.
Reinke (J.), siehe: Curtius (Th.).
Reinitzer (F.). Zucker- und Stärkebildg. in Gerste u. Malz 903.
Reinsch (A.), Unters. von Nahrungsmitteln etc. in d. Stadt Altona 907.
Reissert (A.), Darst. nitrierter Phenylbrenztraubens. 967*.
Reitzenstein (A.), siehe: Flatow (R.).
Reitzenstein (F.), Metallverbb. d. Pyridins u. Elektrolyse d. Pyridins 862.
Remsen (J.) u. Gray (G. W.), Die isomeren Chloride d. p-Nitro-o-sulfobenzoës. 272.
Renauld (E.), siehe: Bamberger (E.).
Renwick (F. F.), siehe: Gilles (W. S.).
Renzone (R.), Elementi di Chimica animale [1015].
Reufs (P.), Erhitzen u. Dämpfen v. Viehfutter 924*.
Reverdin (F.), Übersicht d. neueren Farbstoffe 448. 1122.
Reychler (A.), Derivv. d. Anisaldehyds 28. — Cumarin 117. — Les Théories physicochimiques [820]. — Siehe: Baude (S.).
Reynaud, siehe: Hanriot.
de Rey-Pailhade (J.), Existenz d. Proteïnkörpers v. G. Bertrand 595.
Richard, Best. d. Jodwasserstoffs. in d. Jodtinktur 388.
Richards (J. W.), Beziehungen zwischen d. Schmelzpunkten u. d. latenten Schmelzwärmen d. Metalle 170. — Reduzierbarkeit d. Thonerde auf thermochemischer Grundlage 251.
Richards (Th. W.), Der Temperaturkoeffizient des Potentials der Kalomelelektrode mit verschiedenen gel. Elektrolyten 826.
Richarz (F.), Elektrolytische Bildg. der Überschwefels. 886.
Riche (A.), Wrkg. v. Antiseptika auf d. Substanz d. Muskeln 670. 781. — Verss. über Legierungen von Kupfer u. Nickel 911.
Richter (G.), siehe: Werner (A.).
Richter (O.), siehe: Stoermer (R.).
v. Richter (V.), Lehrbuch der anorgan. Chemie [452]. — Chemie der Kohlenstoffverbb. [877].
Rideal (S.) u. Stewart (C. G.), Best. v. Proteïnsubstanzen durch Chlor 917.
Riechelmann (R.), siehe: Forster (A.).
Riecke (E.), Die Prinzipien d. Physik u. d. Kreis ihrer Anw. [877].
Riegel (M.), siehe: Weller (H.).
Riegler (E.), Kolorimetrische Best. kleiner Mengen v. salpetriger Säure 65. — Eine sehr empfindliche Rk. auf Nitrite 218. — Neue gasvolumetrische Best. d. Harnstoffs 814. — Gasvolumetrische Best. d. Traubenzuckers 917.
Riess (H.), Die monoklinen Pyroxene d. Staates New-York 631.
Rigollot (H.), Recherches expérimentales sur quelques Actinomètres électrochimiques [963].
Riiber (C. N.), Best. d. Trockenextraktes in Bier u. Würze 718. [1015].
Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimatori (C.), siehe: Ampola (G.).
Rinman (E. L.), Ditriazolverbb. aus dem Cyanphenylhydrazin u. aus dem Cyanhydrazin 112.
Rinne (F.), Kugelrunde Eiskrystalle und Chondren v. Meteoriten 380. — Isotypie bei chem. einfachen Körpern u. d. Carborund 724. — Chabasit mit Krystallwasser 801.

Rint (O.), Esterifizierung d. α-β-γ-Pyridintricarbons. 128. 308.
Ritter (A.), Bedingungen f. d. Entstehung harnsaurer Sedimente 671.
Ritthausen (H.), Alkaloide der gelben Lupine 767.
Riva (C.), Altvulkanische Gesteine der Adamellogruppe 677. — Gang v. Quarzglimmerdiorit bei Rino 678.
Rivals (P.), Elektrolytische Leitfähigkeit d. Trichloressigs. 1041. — Siehe: Baubigny (H.).
Robert (L.), Les Vins mousseux [509].
Robinet (E.), Manuel général des Vins [1015].
Rodewald (H.), Thermodynamik d. Quellung 1068.
Roedel (A.), Entfernen d. Graphits aus Gasretorten 923*.
Röhmann (F.), Die bei der Trypsinverdauung aus dem Caseïn entstehenden Prodd. 904.
Röhmann (F.) u. Liebrecht (A.), Darstellung v. jod- u. bromhaltigen Eiweifskörpern 968*.
Römer (H.), siehe: Hellriegel (H.).
Rösch (F.), Rückführung der Valenz auf d. Wirkg. anziehender und abstofsender Kräfte u. einer Reibung im Äther 89.
Rösel (R.), Elektrolytische Bleiraffination 399*.
Rössing (A.), Anwendbarkeit d. kohlensauren Ammons in der Wasseranalyse 218.
Röfsler (L.), Malzentkeim- und Putzmaschine 560*.
Rogow (M.), Konst. d. Ester der Phtal- und Bernsteins. 275. 1175. — Anilide d. Phtals. 275. — Phtalsäure- u. Bernsteinsäureeugenolester 482.
Rolfe (G. W.) und Faxon (W. A.), Genaue Best. der Gesamtkohlehydrate in säurehydrolysierten Stärkeprodd. 918.
Romijn (G.), Eine jodometrische Zuckerbest. 148. — App. zur Best. des in W. gel. Sauerstoffes 1057.
Ronnet (L.), Best. d. Kalis in Kalidünger 1157.
Roscoe (H. E.) u. Schorlemmer (C.), Lehrbuch der anorganischen Chemie [877].
Rose-Innes (J.), siehe: Perman (E. P.).
Rosenfeld (M.), Salzsaures Hämin 1153.
Rosenheim (A.), Schwefligmolybdänsaure Salze 830.
Rosenheim (A.) u. Woge (P.), Wertigkeit d. Berylliums 1131.
Rosenheim (O.), siehe: Tunnicliffe (F. W.).
Rosenstiehl (A.), Löslichkeit des roten Farbstoffes d. Weine u. Sterilisation d. Obstmoste 76.
Rosenthal-Rapp, Darst. eines Öles aus Moor 559*.
Rossi (U.), siehe: Carrara (G.).
Roth (D. M.), siehe: Norton (T. H.).
Roth (W.), Absorption d. Stickoxyduls in wss. Lsgg. verschieden dissociierter Stoffe 886.
Rothmund (O.), v. Burgwall (E.) und Ofenschüfsl (L.), Primärelement 823*.
Rousset (L.), Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf Diphenyl in Ggw. v. $AlCl_3$ 799. — Einw. v. Äthyloxalylchlorid auf α-Naphtoläthyläther in Ggw. v. $AlCl_3$ 799. — Anw. der Perkin'schen Rk. auf einige Aldehyde d. Naphtalinreihe 800.
Le Royer (A.), siehe: Bonna (A. E.).
Ruch (E. A.), Gewinnung von Glycerin 923*.
Rüdiger (A. P.), siehe: Cady (H. P.).
Rüdorff (F.), Grundrifs d. Chemie [1125]. — Anleitung zur chem. Analyse für Anfänger [1125].
Rümpler (A.), Die käuflichen Düngestoffe [1125].
Rürup (L.), Schmelzen v. Aluminium 73.
Ruff (O.), siehe: Piloty (O.).
Ruggeri (R.), Dulcin oder p-Phenetolcarbamid 915. — Siehe: Volpi (A.).
Ruhemann (S.), Einw. v. Hydroxylamin auf den Dicarboxyglutakonsäureester 20. 839.
Ruhemann (S.) und Hemmy (A. S.), Pyrimidine 309. — Dicarboxylglutakonsäureester 861.
Rullmann (W.), Nitrosobakterium 134.
Rumpel (H.), Einw. v. Bromacetophenon auf Strychnin 556.
Rupe (H.), Derivv. d. Anthranils. 285. — Derivv. d. Guajakols 1142.
Rupe (H.) u. Všetečka (J.), Unsymmetrische Phenylhydrazinverbb. 111.
Rupeau (A.), Direkter Nachw. v. Pikrins. im Bier 813.
Russell (E. J.), siehe: Dixon (H. B.).
Russell (H. L.), Bakteriolog. Unterss. v. Milch u. Rahm 138.
Russel (H. L.) und Weinzirl (J.), Vermehrung u. Verminderung v. Bakterien im Cheddarkäse 872.
Russell (W. J.), Wrkg. gewisser Metalle auf eine photographische Platte 449.
Ruth (P.), Wrkg. einiger Gelsemininverbb. auf Kaltblüter 424.

Saam (E.), siehe: Meyer (V.).
Saare, Japanisches Bier 237.
Saare (O.), Die Fabrikation d. Kartoffelstärke [154].
Sabanejeff (A.), Nichtexistenz d. kolloidalen Wolframs. 331.
Sabatier (P.), Basische Kupfersalze und braunes Cuprihydrat 469. — Einw. von

Cuprihydrat auf d. Silbernitratlsgg. 516. — Thermochem. Best. d. Kupferverbb. 567. — Blaue Nitrosodisulfons. 790.
Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Einw. v. Nickel auf Äthylen 257.
Sabbatani (L.), Cuprammonsulfat und -chlorür 610.
du Sablon, siehe: Leclerc du Sablon.
Sahlbom (N.), Ganggesteine aus d. Nephelinsyenitgebiet d. Insel Alnö 681.
Saillet, Urobilin in normalen Harnen 865.
Saint-Upéry (U.), Création de Nitrières artificielles [1125].
Sala (L.), Trattato completo per fabbricare Vini ed Aceti [509].
Salomon, Eine galvanometrische Titriermethode 873.
Salomon (A.), siehe: Pinner (A.).
Salomon (E.), Theorie des Reststromes 826.
Salzer (Th.), Die norhemipinsauren Salze und meine Krystallwassertheorie 33. — Salze d. Phtalss. 275.
Sandel (K.), siehe: Beckmann (E.).
Sander (K.), Eine neue Bürettenform 882.
Sansone (A.), Recent Progress in the Industries of Dyeing and Calico Printing [1015].
Sauer (A.), siehe: Hantzsch (A.).
Schacht (W.), Äthylen- u. Trimethylenharnstoff 194. 736.
Schaer (E.) u. Zenetti (P.), Anleitung zu analytisch-chemischen Übungsarbeiten auf pharmazeutischem u. toxikologischem Gebiete [509].
Schaffer (F.), Fälschungen in d. Schweiz 908.
Schall (C.), Pentaphenylbiguanid 113.
Schall (C.) u. Van Rijn (W.), Reibungen v. Lsgg. in Glycerin 250.
Schaller (O.), Kaolinfilter 923*.
Schaposchnikoff (W.), siehe: Kehrmann (F.).
Scharvin (W.), siehe: Meyer (V.).
Schaum (K.), Die Arten der Isomerie [452].
Schedler (A.), siehe: Nietzki (R.).
Scheibler (C.), Raffinose 520.
Schengelidse (W.), Bakteriolog. Unters. d. Bierwürze 621.
v. Schenk (B.), Darst. eines Kupferkalkpulvers für Bordelaiser Brühe 822*.
Schenke (V.), Best. des Stickstoffs im Guano 384.
Schenkel (R.), Der überhitzte Dampf [963].
Scherpenzeel, s.: Van Scherpenzeel.
Scheven (Gebr.), Vorrichtung zum Ablöschen v. Kalk in Rübensaft 653*.
Schey (L. T. C.), Methyl- u. Dimethylamid d. β-Naphtalinsulfons. 490.
Schickler (P. G.), siehe: Walther (R.).
Schieber (W.), Verbindungsgrenze des Benzaldehyds mit Blaus. in verdünnter Lsg. 976.
Schiewek (O.), Saké, d. Nationalgetränk d. Japaner 444.
Schiff (F.), siehe: Fuchs (F.).
Schiff (H.), Einfl. d. W. auf d. Löslichkeit einiger Verbb. in Äther 250. — Furfurobenzidin 1008. — Polyasparts. 1103.
Schiff (H.) u. Ostrogovich (A.), Uramide, Urethane u. Oxamäthane d. p- u. m-Phenylendiamine 194.
Schiff (R.) und Bertini (C.), Synthesen v. substituierten Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureestern 660.
Schiff (R.) u. Betti (M.), Kondensationsprodd. des Methylisoxazolons mit Aldehyden u. Aceton 200. 896.
Schiff (R.) u. Viciani (G.), Isoxazolone 105. 664.
Schiönning (H.), Kölbchen für Gipsblockkulturen 501.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 1076.
Schirm (C. C.) u. Lessing (O.), Darst. keramischer Massen 608*.
Schlagdenhauffen, Verunreinigung d. rohen Kupfersorten 1138.
Schleissing (A.), siehe: Hantzsch (A.).
Schlesinger (M.), Darst. cementhaltiger Reibmasse für Zündhölzchen 928*.
Schloesing (T.), Principes de Chimie agricole [963].
Schloesing Sohn (Th.), Gärungen in aus festen Teilchen zusammengesetzten Medien 501.
Schlossmann (A.), Eselsmilch 366.
Schlumberger (Th.), Darst. v. Lsgg. v. Kollodiumwolle 928*.
Schmid (H.), Ätzen d. fertigen Paranitranilinrotes 78.
Schmidt (E.), Alkaloide d. Lupinensamen 360. 554. — Schwefelharnstoffe 737.
Schmidt (F.), Visser (H. L.) u. Van Wawereu (Th.), Salicin u. seine Derivv. 1075.
Schmidt (F.), Trockene Destillation des Holzes 1016*.
Schmidt (H.) u. Landini (J.), Vorrichtung zum kontinuierlichen Gerben in Trommeln 652*.
Schmidt (O.), Reinigung v. Abwässern 398*. — Imprägnieren, Färben, Beizen etc. v. Geweben 1127*.
Schmidt (W.), Darst. von Campher in Pulverform 968*.
Schmitt (C. E.), Les Extraits pharmaceutiques [1125].
Schmitz-Dumont (W.), Best. v. Schwefelkohlenstoff in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. 265. — Ersatz d. Hautpulvers bei Best. d. Gerbstoffe 394.

Schmoeger (M.), Die im Moor vorhandenen Phosphor- und Schwefelverbb. 1080.
Schmujlow (M.), siehe: Werner (A.).
Schnabel (C.), siehe: Hampe (W.).
Schneider (F.), Elektrode für elektrische Sammler 399*. 823*.
Schneider (L.), Phosphorbest. in Stahl u. Eisen 385.
Schneider (P.), siehe: Lossen (W.).
Schneider (R.), Gewinnung v. Blei und Zink 607*.
Schneidewind (W.), Erhaltung d. Stickstoffes im Stalldünger 52.
Schnell (L. C.), s.: Friedländer (P.).
Schöfer, Sandplattenfilter 621.
Schöndorff (B.), Einfl. der Schilddrüse auf d. Stoffwechsel 867.
Schoenermark (F.), s.: Beckmann (E.).
Schöning (M.), Rotierende Trockentrommel für Rübenschnitzel 653*.
Scholl (R.), Bildungsweise v. Isoxazolinderivv. aus Ketoaldehyden u. Isonitrosoketonen 106.
Scholl (R.) u. Baumann (M.), 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim 108.
Schollmeyer (G.), Elektrolyse in Rohrzuckerfabriken 441.
Scholtz (M.), Diacetyllutidin 1027.
Schoonjans (A.), Anisoylacetessigester 616.
Schorlemer (C.), Lehrbuch d. Kohlenstoffverbb. oder d. organ. Chemie [534]. — Siehe: Roscoe (H. E.).
Schrader (A.), Elektrolyse v. Gemischen 7.
Schramm, Vakuumtrockenapp. 821*.
Schrank (J.), Bakteriologie d. Brotes 48.
Schrefeld (O.), Best. d. Aschengehaltes d. Rohrzucker 912.
Schreiber und Waldvogel, Sanose 980.
Schreinemakers (F. A. H.), Gleichgewichte bei Systemen v. drei Komponenten 11. — Gleichgewichte im System: W., Natriumchlorür u. Bernsteinsäurenitrit 465. — Gleichgeww. in Systemen dreier Körper, wobei zwei fl. Phasen auftreten 693.
Schreiner (O.), siehe: Kremers (E.).
Schroeder, siehe: Stoermer (R.).
Schröder (A.), Darst. eines längere Zeit wirksam bleibenden Gemisches v. Magnesia und kohlensaurem Natron 398*.
Schroeder (E.), siehe: Muthmann (W.).
Schroeder (G.), siehe: Meissen (E.).
Schroers jr. (W.), Acetylengaserzeuger 923*.
Schudt (J. L.), Grundieren v. Leinwand 964*.
Schüler (G.), Temperaturmessungen an Sulfatöfen 235.
Schürenberg (A.), siehe: Knoevenagel (E.).
Schürmann (F.), Darst. v. Steifeinlagen 1126*.
Schütte (H. W.), Dioscorin 130.
Schulhof (J. S.), Anw. d. Argentamins 670.
Schulte (W.), Best. d. Schwefels im Eisen 383.
Schultgen (E.), s.: Kumpfmiller (A.).
Schulz (P.), Heben v. Salzsoole 820*.
Schulz (M. P.), Lüftungsvorrichtung für Gärbottiche zur Hefenfabrikation 559*.
Schulze (E.), Zers. d. Eiweifsstoffe und Bildg. d. Asparagins und Glutamins in Keimpflanzen 778. — Ein stickstoffhaltiger Bestandteil d. Keimpflanzen v. Ricinus communis 1029. — Lecithingehalt einiger Pflanzensamen und einiger Ölkuchen 1031.
Schumann (W. R.) und Kremers (E.), Chem. Zus. d. Öls v. Monarda punctata L. 42.
Schuster & Wilhelmy, Darst. v. Borax u. Bors. 1085*.
Schuyten (C.), Quecksilberhalogenverbb. d. Antipyrins 614.
Schverer (B.) & Cie., Darst. v. bemalten Hohlglasgegenständen 607*.
Schwanhäusser (A.), siehe: Wislicenus (W.).
Schwantke (A.), Drusenmineralien des Striegauer Granits 629.
de Schweinitz (E. A.) u. Dorset (M.), Prodd. d. Tuberkulose 1188.
Schweizer (Ch.) u. Söhne, Darst. von Fayence- und Majolikaimitationen auf emailliertem Eisenblech 1086*.
Scognamiglio (G.), s.: Giustiniani (E).
Scott (A.), Atomgew. d. Kohlenstoffs 16. — Neue Reihe gemischter Sulfate der Vitriolgruppe 99.
Searle (A. B.), siehe: Allen (A. H.).
Secrétan (P. E.), Elektrode mit einer mehrteiligen Stromzuleitungskappe 823*.
v. Seelhorst (C.), Schnellwage zur Best. kleiner Gewichte 2. — S.: Liebscher.
Seifert (W.), Physiologie u. Morphologie d. Essigsäurebakterien 622. 870.
Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Citrazins. 765.
Sembritzki (K.), Malonyldiäthylharnstoff u. 1,3-Diäthylharnsäure 735.
Senderens (J. B.), Fällung von Kupferchlorid durch Aluminium 255. — Siehe: Sabatier (P.).
Sergejeff (M. P.), Verh. v. Codeïn und Morphin zu reiner Schwefels. 664.
Servais (E.) u. Gredt (P.), Einrichtung zum Einführen v. Eisenschwamm in ein Eisenbad 400*. — Direkte Erzeugung v. Eisenschwamm aus Eisenerzen 400*.
Severini (O.), siehe: Fabris (G.).
Seyboth (J. L.), Darst. v. Phosphorkupfer 879*.

Seyda (A.), Nachw. v. Jod in Organpräparaten 806. — Best. v. Blei u. Antimon in Zinnfolien 810. — Best. v. Chloroform in Leichenteilen 815. — Anw. von Ätzalkalien in Pulverform 996.
Seyda (A.) u. Woy (R.), Nachw. v. Salpeters. in Leichenteilen 1036.
Shapleigh (W.), Lucium 468.
Sharwood (W. J.), Best. v. Cyan mittels Silbernitrat 68.
Shenstone (W. A.), Eigenschaften von einigen hoch gereinigten Substanzen 12.
Shober (W. B.) u. Kiefer (H. E.), Einw. gewisser Alkohole auf a-m-Diazoxylolsulfons. 294.
Shutt (F. D.), Zus. gewisser kanadischer Böden 1080. 1189.
Siats (H.), Anleitung zu einfachen Unterss. u. Beurteilungen landwirtschaftlich wichtiger Stoffe [964].
Sibbers (F.), Analyse des Aluminiums 808.
Siemens & Halske, Extraktion v. Metallen 399*.
Sievert (P. Th.), Darst. von Glastafeln 922*.
v. Sigmond (E.), Einw. d. Diastase auf unverkleisterte Stärke 614.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
da Silva, siehe: Ferreira da Silva.
Simon (E.), Entstehung d. Rostes unter d. Ölfarbendecke 889.
Simon (L.) Zwei Farbenrkk. d. Pyruvins. 1000.
Simons (F. D.), Einw. gewisser Körper Körper auf die Verdauungsfermente 904.
Simonsen (E.), Umwandlung von Holz, Sägespänen etc. in gärfähige Prodd. 559*.
Singer (L.), Das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter 1041.
Sisley (P.), Kondensationsprodd. d. Saccharins mit den Phenolen 847.
Sjögren (H.), Caryinit 372. — Sodaberzeliit 373. — Långbanit 373. — Celsian 602. — Gesteine des Sulitelmagebietes 681.
Sjöqvist (J.), Salzsäurebest. im Mageninhalt 530.
Sjollema (B.), Fehlerquelle bei d. Kjeldahl'schen Stickstoffbest. 874. — Kalibest. 875. — Nachw. v. Kohlehydraten 914. — Unters. v. pflanzlichen Futterstoffen 916.
Skey (W.), Laboratoriumsnotizen v. Neu-Seeland 785.
Skraup (Z. H.), Umlagerung d. Cinchonins durch Säuren 767.
Slocum (F. L.), Vergleich von Heizgasprozessen 450.
Slooten, siehe: Van der Slooten.
Smetham (A.) und Ashworth (J. B.), Wert d. Stickstofffaktors bei d. Analyse zersetzter Milch 505.
Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
Smith (E. S.), Einw. v. Salpeters. auf Triphenylmethan 589.
Smith (E. A.), siehe: Jenkins (H. C.).
Smith (H. M.), siehe: Leonard (N.).
Smith (J. K.) u. Towers (J. W.), App. für Gasanalyse 217.
Smyth jr. (C. H.), Pseudomorphosen vom nördlichen New-York 1112.
Snape (H. L.), Magnesiumnitrid als Reagens 225.
Snape (H. L.) u. Brooke (A.), Laurent's Amaron 111.
Snyder (H.), Zus. des Humus 958.
Snyder (H.), Chemistry of Dairying [1015].
Société Anonyme des Anciennes Salines Domaniales de l'Est, Ofen zum Trocknen u. Calcinieren v. Dicarbonat 1087*.
Sociéte anonyme de l'Institut R. Pictet, Erzeugung von Formaldehyd 455*.
Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Darst. v. zum Drucken geeigneten Verbb. aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten 159*.
Société Chimique des Usines du Rhône, Verhütung d. Polymerisation v. Formaldehyd 157*. — Darst. v. Vanillin aus Protokatechualdehydkohlensäuremethylester 1016 .
Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, Monnet (P.) und Cartier, Trennung des Vanillins v. m-Methoxysalicylaldehyd 686*.
Société Chimique des Usines du Rhône, siehe: Genvresse (P.).
Société Civile d'Études du Syndicat de l'acier Gérard, Reinigung v. Roheisen 452*.
Sohon (M. E.), Elektrischer Ofen 1090.
Soldaini (A.), Analisi chimica applicata alla Bromatologia edalla Igiene [452].
Soldaini (A.), Alkaloide von Lupinus albus 313. 767.
Soldaini (A.) und Bertè (E.), Analyse d. Citronenöls 227. 684.
Soler y Sanchez (J.), Analysit y Ensayos de los Alimentos [1126].
Solomin (P.), Kynurens. 777.
Solomina, Trennung der Amine 848. — Azelaïnsäurenitril und Monomethylendiamin 848.
Soltsien (P.), Marzipan 1035. — Mischkaffee 1035. — Prüfung der Margarine auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl 1038.
Solvey & Co., Filtertrommel 605*.
Sommer (K.), siehe: Weinland (R. F.).

Sommerlad (H.), Darst. v. Sulfantimoniten u. Sulfarseniten d. Silbers 829.
Soxhlet (F.), Erzeugung fettreicher Milch 431.
Soxhlet (V. H.), Ersparen von Indigo beim Färben 1127*.
Spady (J.), Färben von Türkischrot in Rufsland 78.
Spaeth (E.), Die chem. u. mikr. Unters. des Harns [1126].
Sperber (J.), Berechnung d. Ausdehnungskoeffizienten der Gase 322. — Dissociationswärme d. Jods 1130.
Spiegel, siehe: Thoms (H.).
Spiller (J.), Platinsilberlegierungen 102.
Spitzer (W.), Bedeutung gewisser Nukleoproteïde für die oxydative Leistung d. Zelle 424.
Spring (W.), Das Absorptionsspektrum einiger farblosen organ. Körper u. dessen Beziehung zur Molekularstruktur 8. — Hydrolyse d. Ferrichlorids 997. 1136.
v. Stackelberg (E.), Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lsg. 513.
Stähli, Überschmelzung u. Übersättigung 885.
Stahl (A. F.), Gold und Platin in Nikolaje Pawdinsk 58.
Stahl (W.), Chlorierende Röstung kupferhaltiger Geschicke 235. 557. 988.
Statius (F.), siehe: Lossen (W.).
Stavenhagen (A.), Gärungserscheinungen 1188.
Stead (J. E.), Mikrochem. Prüfung von Bleiantimon-, Zinnantimon-, Zinnarsenlegierungen 382.
Steiger (E.), Neues Stativ über d. Bunsenbrenner 721.
Stein (V.), siehe: Böggild (B.).
Steinlen (R. L.), Ester d. Monochlor- u. Monobromessigs. 659.
Stelzer (W.), Ozon 406.
Stemmler (K.), siehe: Fleischer (J.).
Stephani (M.), siehe: Werner (A.).
Steuber (H. J.), Einige Siedepunktsbest. 1130.
Stevens (H. P.), siehe: Chattaway (F. D.).
Stewart (C. G.), siehe: Rideal (S.).
v. Stieglitz (G.), Behälter für lebende Wassertiere 1167*.
Stiepel (K.), siehe: Herzfeld (A.).
Stift (A.), siehe: Komers (K.).
Stillman (Th. B.), Einw. v. Salpeters. auf Aluminium 888.
Stobrawa (K.), Kohlung von Flufseisen 879*.
Stock (A.), siehe: Piloty (O.).
Stock (W. F. K.), Probenahme u. Analyse v. Koks 152.
v. Stockhausen (E. J.), Butterungsvorgang [154].
Stoeber (E.), siehe: Nencki (M.).
Stoermer (F.), Waschapp. für Amalgam 155*.
Stoermer (R.), Synthese v. Cumaron u. Cumaronderivv. aus Phenoxylacetalen 355. — Synthesen von Cumaronderivv. 358.
Stoermer (R.) und Brockerhof (H.), Nitrophenacetole 354.
Stoermer (R.) u. Gieseke, Acetaläther d. Naphtole 355.
Stoermer (R.) und Prall (F.), Disubstituierte Amidoacetale 186.
Stoermer (R.) und Richter (O.), Nitrierung des Cumarons 353.
Stoermer (R.) und Schroeder, Acetaläther d. Xylenole 357.
Stoffel (F.), siehe: Otto (R.).
Stoklasa (J.), Chlorophyll 43. — Phosphor in der Frauen- u. Kuhmilch 777.
Stone (G. C.) und Van Ingen (D. A.), Ferrocyanide von Zink und Mangan 538*.
Storch (C.), Spaltung d. Caseïnogens d. Kuhmilch durch Aussalzung 366.
Storch (K.), Eiweifskörper der Kuhmilch 208.
Storch (V.), Struktur der Fettkügelchen in der Kuhmilch 667.
Stover (F. H.), Agriculture in some of its relations with Chemistry [452].
Storer (F. H.), Einige der chem. Substanzen in den Stämmen der Bäume 902.
Stroud (W.) und Henderson (J. B.), Best. der elektrol. Leitfähigkeit mittels kontinuierlicher Ströme 929.
Strüver (P.), Best. d. Formaldehyds 532.
Struve (H.), Verbb. der Phosphors. mit Magnesia 97.
Stuhl (M.), Spritzflasche 5.
Stutzer (A.) u. Hartleb (R.), Salpeterpilz 135. 502. 622.
Suais, Prodd. d. Einw. von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf p- und m-Sulfanils. 27.
Suckert (J. J.), s.: Dickerson (E. N.).
Sudborough (J. J.), Darst. v. Methylen 180.
Sulc (O.), siehe: Rayman (B.).
Sundstrom (K. J.), Prakt. Winke für d. Kalksteinanalyse 390.
Sundwick (E. E), Xanthinstoffe aus Harnss. 776.
Suzuki (U.), Eine wichtige Funktion der Blätter 864. — Verh. d aktiven Eiweifses als Reservestoff während d. Winters u. Frühjahrs 865.
Swain (R. E.), siehe: Young (S. W.).
Swarts (F.), Atomrefraktionsindex des Fluors 1042. — Fluorbromderivate mit C_2 1098.
Syniewski (W.), Lösliche Stärke 1107.

Szarvasy (E.), Arsenmonoselenid und Dampfdichte des Selens 93. — Methylkohlensaures und methylschwefelsaures Magnesium 728.
Szarvasy (E.) u. Messinger (C.), Molekulargröfse d. Arsenamphidverbb. 94.

Täuber (E.), Holocaïn 978.
Täuber (E.) u. Walder (F.), Bismarckbraun 850.
Takabayashi (S.), Giftige Wirkung der Ammoniumsalze auf Pflanzen 864. — Siehe: Loew (O.).
Talbot (H. P.) und Hense (M.), Geometrisch isomere Pseudobutylene 261.
Talmadge (J. M.), Kaliumbleijodid 101. — Löslichkeit von festen Körpern in Dämpfen 405.
Tammann (G.), Teilungskoeffizient und abnorme Diffusion 10. — Erstarrungsgeschwindigkeit 249. 827. — Siehe: Bogojawlensky (A.) — Siehe: Buxhoevden (H.). — S.: Friedländer (J.).
Tanatar (P. M.), Bernsteinsaures Hydroxylamin 339. 659.
Tanatar (S.) u. Pisarjevsky (L.), Thermochem. Verfolgung einiger Rkk. in alkoholischen Lsgg. 171.
Tanret (C.), Einw. von verdünnter Salpeters., Schwefels., Salzs. u. Phosphors. auf Nitrate in Ggw. von Äther 13. — Glucosine 800. — Das Chlorhydrat des Glucosamins 801.
Tardy, Bitterfenchelöl 422.
Tarugi (N.), Chlorarsenat 724. — Thioorgan. Verbb. des Arsens 770.
Tarugi (N.) und Nicchiotti (G.), Rkk. d. Ferrocyankaliums mit Glucose 733.
Tassilly, Basische Kadmiumsalze 101. — Basische Magnesiumsalze 1098.
Tassilly (E.), Eigenschaften des Caffeïns 313. — Best. d. Caffeïns im Kaffee 643. — Neues Verf. zur Best. d. Caffeïns im Kaffee 644.
Taunay (G. J.), siehe: Claus (A.).
Taussig (R.), siehe: Friedländer (P.).
Taverne (H. J.), Bildg. d. Palmitins. bei der alkoholischen Gärung 48. — Einw. v. Salpeters. auf d. Amide d. Benzoës., Phenylessigs. u. Phenylpropions. 1146.
Taylor (A. E.), Best. d. Alloxurkörper im Harn 684.
Taylor (R. L.), Unterjodige Säure und Hypojodite 327. 407.
Taylor (S. F.), Massengesetzstudien 87. 405.
Teclu (N.), Kennzeichnung d. Flamme 930.
Tellier (Ch.), Kälte- und Eiserzeugung 1084*.
Teploff (M. N.), Sur la Structure nodale de Chlorhydrate de l'Ammoniaque et de 250 autres Corps [154].
Teyxeira (G.), Teerfarbstoffe 819. 992.
Thaddéeff (K.), Sulfoborit 376. — Best. d. Bors. als Borfluorkalium 714.
Thaeter (K.), Die Glucoside der Wurzel von Helleborus niger: Helleboreïn und Helleborin 764. — Nachw. d. Santonins in den Blumenköpfchen von Artemisia maritima 812.
The Clayton Anilin Company, Trennung der im Handelsnitrotoluol vorhandenen Verbb. 968*.
The Cleveland Linseed Oil Company, Reinigung v. aus Leinsamen od. ähnlichen Stoffen extrahierten Ölen 558*.
The Fish Utilization Syndicate, App. zur Abscheidung v. Öl und Thran aus animalischen Substanzen 923*.
The Petroleum Products Syndicate, Schnelltrocknender Firnis 512*.
The Publishing Advertising and Trading Syndicate, Darst. v. Materialien für Treibriemen, Schuhsohlen etc. aus mit Celluloid imprägnierten Stofflagen 720*. — Darst. wasserdichter Stoffe mittels Celluloid 964*.
Theisen (E.), Verdampf- und Destillierverfahren mit mehrfacher Wärmeausnutzung 398*. — Absorption v. Gasen 822*. — Lockere Materialien und Gase oder Dämpfe in Wechselwrkg. treten zu lassen 1083*. — Pulverige Massen mit Gasen in Wechselwrkg. treten zu lassen 1083*.
Thiele (J.), Konst. d. Nitramids 282.
Thiem (H.) und Fischer (B.), Grundwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung d. Enteisenung 139.
Thiemich (J.), Piperonylpikolin 358.
Thierfelder (H.), s.: Nuttall (G. H. F.).
Thilo (J.), Einführung in d. Grundlehren d. Chemie [877].
Thomas (A. E.), Zentrifuge 926*.
Thomas (S.), siehe: de Forcrand.
Thomas (V.), Contribution à l'étude de quelques Sels métalliques halogènes [964].
Thomas & Veithen, Hydraulische Ölpresse mit Vorpresse 1126*.
Thompson (C. J. S.), The Mystery and Romance of Alchemy and Pkarmazy [1015].
Thompson (F.), siehe: Campbell (E. D.).
Thompson (S. P.), Die Dynamoelektrischen Maschinen [605].
Thoms (G.), Gehalt an Eisen in d. Asche v. Trapa natans 956.
Thoms (H.), Ergotin Keller 51. — Harnstoffbest. mittels Formaldehyds 144. — Methylenharnstoff 737. — Arzneimittel d. organ. Chemie [1015]. — Ein chilesalpeterähnliches Produkt aus Südwestafrika 1113.

Thoms (H.), u. Boelling (G.), Analyse eines deutsch-südwestafrikanischen Minerals 57.
Thoms (H.) und Orlis, Quantitative Arsenbest. in einem vergifteten Meerschweinchen 67.
Thoms (H.) und Spiegel, Yohimberinde u. Yohimbin 978.
Thorpe (T. E.), Hydrate des Isopropylalkohols 541. 612.
Tichborne (Ch. R. C.), Verbeitung der Mikroorganismen und Zerstörung ihrer Keime 140.
Tiemann (F.), Trocknen oder Glühen körniger, pulveriger oder schlammiger Massen 822*.
Tigerstedt (R.), Lehrbuch d. Physiologie d. Menschen [509].
Tilden (W. A.), Manual of Chemistry [154].
Tingle (J. B.), Einw. v. Oxalsäureäthylester auf Campher 122.
Titherley (A. W.), Rubidamid 22.
Tobisch (V.), Analyse eines dunklen Bieres 74.
Toch (M.), Definition v. Lack 449.
Többer (G.), Der unter d. Namen „Oxyproteïns.“ beschriebene Harnbestandteil 956.
Tollens (B.), Kondensationsprodd. des Formaldehyds 613. — Kurzes Handbuch der Kohlehydrate [877]. — N-freie Extraktivstoffe d. Pflanzensubstanzen 1190. — Siehe: Weber (K.).
Tolomey (G.), Kohlenstoff 15.
Tolstopiatow (M.), Einschlüsse in Topaskrystallen 602.
Tombeck (D.), Verbb. von Metallsalzen mit d. Homologen d. Anilins und deren Isomeren 352.
Tommasi (D.), Nascierender Wasserstoff 467.
Tongel, siehe: Van Tongel.
Torelli (P.), Verfälschungen des Leberthrans 504.
della Torre (C. E.), Ein neues klinisches Ureometer 60.
Torrey (H. A.), Absorption v. Sauerstoff durch Tetrabromfurfuran 575.
Tortelli (M.), Degras 992. — Gelsolin 819.
Towers (J. W.), siehe: Smith (J. K.).
Trasciatti (D.), s.: Montemartini (C.).
Traube (J.), Ausdehnung d. Gesetzes v. Boyle van der Waals-Gay-Lussac auf homogene Fll. 243. — Kinetik d. Fll. 243. — Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Fll. 244.
Travers (M. W.), siehe: Ramsay (W.).
Treitel (M.) u. Alius (O.), Darst. von Kohlens. 400*.
Treubert, siehe: Vanino (L.).
Trevor (J. E.), Veränderlichkeit osmotischer Systeme 405. — The Molecular Theory [877].
Trillat, Darst. v. Jodoformin u. Jodäthylformin 428.
Tröger (J.), Einw. v. alkoholischem Kaliumsulfid u. alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute v. Sulfonen.
Tröger (J.), siehe: Beckurts (H.).
Tröger (J.) u. Bolm (F.), Sulfonketone d. Naphtalinreihe 125.
Troili-Petersson (G.), Kohlensäureapp. 1057.
Trost (L.), Traité élémentaire de Chimie [877].
Trowbridge (P. F.) u. Diehl (O. C.), Haloide und Superhaloide der Pyridine 591.
Truchot (P.), Analyse u. Nachweis von Kunstseide 152.
Truffant (G.), siehe: Hébart (A.).
Tryller (H.), Best. der Trockensubstanz im Torf 393. — Laboratoriumsturbine 457.
Tschernik, siehe: Czernik.
Tschofen (F.), Verzierung od. Musterung v. Holz 534*.
Tucholka (W.), Bisabol-Myrrha 428.
Tübben (J.), siehe: Knoevenagel (E.).
Tunnicliffe (F. W.) u. Rosenheim (O.), Harnsäurebest. auf volumetrischem Wege 987.
Turi (G.), Serpentinvarietäten 675.
Turner (E. F.), Behandlung von silberhaltigen sulfidischen Erzen 879*.
Turney (E. Th.), Acetylenentwickler 1088*.
Turr (R.), Gasentwickler für Acetylen 1088*.
Tutton (A. E.), Vergleichendes krystallographisches Studium d. normalen Selenate v. Kalium, Rubidium u. Cäsium 12. — Zusammenhang zwischen d. krystallographischem Charakter isomorpher Salze u. d. Atomgew. 562.
Tyndall (J.), der Schall [452].

Uhlenhuth (R.), Isoxazolane 39.
Ullmann (G.), Naphtoketocumaran 307.
Ulmer-Reisstärke-Fabrik H. Mack, Darst. hochkonzentrierter Duftlösungen 559*.
Ulsch (K.), Quantitative Best. d. Salpeters. durch Elektrolyse 219.
Ulzer (F.) u. Fraenkel (A.), Anleitung zur chem.-technischen Analyse [509].
Unger (O.) u. Graff (G.), Einw. α-bromierter Säuren u. Ketone auf o-Aminothiophenol 1140.
Urban (E.), Stickstoffgehalt d. Rüben in seinen verschiedenen Formen 440.

Urban (K.), Volumetrische Untersuchungsmethoden d. technischen fl. Ammoniaks 807.

Vamossy, Anesin 977.
v. Vamossy (Z.) und Fenyvessy (B.), Phesin u. Cosaprin 709.
Van Bemmelen (J. M.), Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elephantenknochens 802. — Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen 803.
Van Berchem (P.), s.: Bonna (A. E.).
Van Calker (F. J. P.), Pseudogaylussit 1115.
Vandevelde (A. J. J.), App. zur Reinigung d. Gase 5.
Van Deventer (C. M.), Physikalische Chemie für Anfänger [604].
Van der Slooten (W.), Abkömmlinge d. Theobromins 737. 1047.
Van Eijk (J.), siehe: Bettink (H. W.).
Van Ekenstein (W. A.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Van Engelen, Farbrk. des Erdnufsöles 225.
Van Gelder (H.), Entwickelungsgeschichte d. niederländischen Pharmazie [451].
Van Hamel, Roos u. Harmens, Fälschungen in Holland 784.
Van Horn (F.), Noritische Gesteine von Ivrea 1194.
Van Ingen (D. A.), s.: Stone (G. C.).
Vanino (L.), Acylsuperoxyde 896. — Nachw. v. Arsen, Antimon u. Wismut 910.
Vanino (L.) u. Treubert, Best. d. Quecksilberoxydsalze 911.
Van-Ledden-Hulsebosch, Mikroskopische Unters. d. Exkremente 815.
Van Leeuwen (J. D.), Spaltung von Seignettesalz u. entsprechende Ammoniumverb. 185.
Van Name (W. G.), Leim aus weifsem Bindegewebe 595.
Van Rijn (J. J. L.), Carpaïn 554.
Van Rijn (W.), siehe: Schall (C.).
Van Scherpenzeel (L.), Das Nitril d. p-Chlorbenzoës. 294.
Van't Hoff (J. H.) u. Dawson (H. M.), Schmelzpunktserniedrigung d. Magesiumchlorids durch Zusatz v. Fremdkörpern 86.
Vant't Hoff (J. H.) u. Kenrick (F. B.), Existenzbedingungen u. Löslichkeitsverhältnisse v. Tachhydrit 212.
Van't Hoff (J. H.) u. Meyerhoffer (W.), Existenzbedingungen u. Löslichkeitsverhältnisse v. Carnallit 210.
Van Tongel (R.), Magnetische Eigenschaften d. Stahls 556.
Van Waweren (Th.) s.: Schmidt (E.).
Varet (R.), Verbb. d. Pyridins, Piperidins u. Chinolins mit Metallsalzen 129.
Vassillière (E.), Charvet u. Gayon (U.), Appareils à pasteuriser les Vins [964].
Vaubel (W.), Gehaltsbest. d. Handelsxylidine 231. — Dissociationswärme d. Elementarmoleküle 467. — Einw. v. Tetrazoverbb. auf Azofarben 719.
Vaudin, Phosphorsaurer Kalk in d. Milch 1056.
Vaudin (L.), Reichtum d. Milch an mineralischen Bestandteilen u. darunter Erdalkaliphosphate 423.
Veithen siehe: Thomas.
Vender (V.), La grande Industria Chimica [877].
Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche, Unters. d. Thomasphosphatmehlproben 1037.
Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Darst. v. Acetophenonoxychinolinen 656*. — Darst. d. Chlorkohlensäureäthers d. Cinchonidins 1064*.
Verley (A.), Friedel-Crafts'sche Rk. 1171.
Verney (J. B.), Darst. v. hohlen oder massiven Glasgegenständen 453*.
Verneuil (A.) siehe: Wyrouboff.
Vèzes (M.), Ein neues, gemischtes Platinosalz 999. — Plato-plati-Additionsverbb. 1138.
Viciani (G.) siehe: Schiff (R.).
Vidal (R.), Darst. substantiver schwarzer Farbstoffe 160*. — Rkk. d. Phosphams 517. — Neue substantive schwefelhaltige Farbstoffe 747.
Vieille siehe: Berthelot.
Vignon (L.), App. zur industriellen Unters. d. Gase 161. 881. — Färbungstheorie 651. 992. — Oxycellulose 843.
Vigouroux (E.), Silicium u. Metallsilicide 931.
Villard (P.), Hydrate v. Gasen 241.
Villavecchia (V.) u. Fabris (G.), Substanzen aus Sesamöl 772.
Ville (J.) u. Moitessier (J.), Verbb. d. Phenylhydrazins mit Metallchloriden 113.
Villiers (A.), Oxydations- u. Chlorierungsverfahren 177. 517. — Zerstörung d. organ. Substanz bei toxikologischen Unterss. 397.
Villiger (V.) siehe: Baeyer (A.).
Vinci (G.), Eucain 597.
Viola (C.), Aragonit v. Sicilien 376. — Homogenität 628. — Vork. v. Lawsonit in d. Basilicata 1115. — Ätzfigg. am Gips 1116.
Visser (H. L.), Halogensubstitutionsprodd d. Salicins u. seiner Derivv. 1075.
Visser (H. L.) s.: Schmidt (E.).
Vitali (D.), Ggw. organ. gebundenen Chlors im normalen Harn 44. — Enthält

d. Harn nach Darreichung v. Bromkalium organ. gebundenes Brom? 530.
Vittenet (H.), Eine oxydierende Wrkg. d. α-Monochlorcamphers 524.
Vogel siehe: Boldt.
Vogt (G.), Zus. d. Thone 1113.
Voit (E.) u. Heinke (C.), Elektrotechnisches Praktikum [1126].
Voit (F.), Verh. verschiedener Zuckerarten im menschlichen Organismus 867.
Volckening (G. J.), Fettextraktionsapp. 991.
Volhard (J.), Diphenylacetessigester 33.
Volkertzoon (J. L. J.), Gewinnung von Kohlenwasserstoffgas aus W. 1083*.
Volkman, siehe: Folkman.
Volpi (A.) u. Ruggeri (R.), Leuchtpetrole, welche in Italien gebraucht werden 992.
Vongerichten (E.), N-freie Spaltungsprodd. des Morphins 1183.
Vorländer (D.), Einw. v. Benzaldehyd auf Ketone 1017.
Vorländer (D.) u. Kalkow (F.), Hydrierung d. Orcins. 481. — Benzalpinakolin 1019.
Voswinckel (H.) s. Liebermann (C.).
Votoček (E.), Kondensation d. Methylfurols mit Phloroglucin 203.
de Vrij (J. E.), Chinologische Studien 915.
Všetečka (J.) siehe: Rupe (H.).

Wachwitz (H.), Plattieren v. Aluminium 453*.
Wachs (C.) s.: Goldschmidt (H.).
Wachs (D.), Die Kraft [877].
Wachter (V.), Vollständiger Abrifs der anorg. Chemie [154].
Waddell (J.), Durchlässigkeit v. Elementen v. niedrigem Atomgew. für Röntgenstrahlen 885. — Konzentrierte Lsgg. v. Lithium- u. anderen Salzen 931.
Wade (E. B. H.), Best. d. Dampfdrucke v. Lsgg. 86.
Waeber (R.), Lehrbuch für d. Unterricht in d. Chemie [154].
Wagner (P.), Prüfungen alter Mörtel 919. — Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit d. Thomasmehle 1037.
Wahl (A. R.), Verbesserung d. Filterflaschen 4.
Wahl (R.) u. Henius (M.), Zus. d. amerik. Biere 237.
Wainwright (J. H.), Mafsanalytische Best. d. Bleies 222.
Wald (F.), Chem. Proportionen 168. — Phasenregel u. physikalische Eigenschaften chem. Verbb. 1129.
Walder (F.) siehe: Täuber (E.).
Waldvogel siehe: Schreiber.
Walker (Ch.), Einw. von Ätzkali auf o-Methoxysulfaminbenzoës. 415.
Walker (C. F.), Titration von Natriumthiosulfat mit Jods. 805.
Walker (J.) u. Kay (S. A.), Geschwindigkeit d. Harnstoffbildg. in wss. A. 9.
Wallach (O.), Kondensationsprodd. cyklischer Ketone 29. — Terpene u. äther. Öle 121.
Wallbaum (R.), siehe: Claus (C.).
Wallenstein (J. G.), Lehrbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus [154].
Walter (A.), Invarianten und elliptische Modulfunktionen auf thermochemischem Gebiete [509].
Walter (J.), Neue Waschflasche 321.
Walther (R.), Isomere Amidine 486. — Isomere Diazoamidoverbb. 487.
Walther (R.) u. Kausch (O.), p-Amidobenzaldehyd 938.
Walther (R.) und Schickler (P. G.), Kondensation v. Säureestern u. Cyaniden mittels Natriumäthylat 114.
Warburg (E.), Lehrbuch d. Experimentalphysik [1015].
Warden (C. H. J.), Trennung v. Kupfernitrat u. Silbernitrat 254.
Wardle (Th.) u. Bell (J. C.), Verfälschung d. Seide durch Beschwerung 78.
Warmuth (H. W.), Gummieren d. Innenseite v. Schläuchen 1087*.
Washburn (H. L.), siehe: Merrick (S. G.).
Washington (H. S.), Petrographische Skizzen aus Italien 1197. 1198.
Waweren, siehe: Van Waweren.
Wdowiszewski (H.), Schnelle Phosphorbest. 1038.
Webb jr. (G.) und Kelly (J. W.), Acetylengaserzeuger 923*.
Weber (K.), Pott (R.) u. Tollens (B.), Verbb. v. Formaldehyd u. Harns. 1108.
Weber (K.) u. Tollens (B.), Formaldehydderivv. d. mehrwertigen Alkohole u. SS. d. Zuckergruppe 1106.
Wedding (H.), Ausführliches Handbuch d. Eisenhüttenkunde [1015].
Wedemeyer (K.), siehe: Knoevenagel (E.).
Weger (M.), Sikkative und Firnisse 445. 650. 719.
Wegscheider (R.), Darst. d. s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin 272. — Austausch v. Brom gg. Chlor in aromatischen Verbb. 615. — Bildg. v. Esterss. aus Säureanhydriden 729.
Wehmer (C.), Bakteriologie u. Chemie d. Häringslake 48.
Weida (G. F.), Rk. v. Salzen der Nitrodiazobenzole und d. Diazobenzoës. mit Methylalkohol 414.
Weidel (H.) u. Polak (J.), Nitrosoprodd. d. Phloroglucindiäthyläthers 740.
Weigmann (H.), Butteraroma 1013.
Weil (H.), Mesitylendiketone 271. — Siehe: Meyer (V.).

Weiler (W.), Die Dynamomaschine [509]. — Wörterbuch der Elektrizität und des Magnetismus [605].
Weinberg (J.), Erforschung d. Molekularkräfte in chemisch einfachen Substanzen [452].
Weinland (R. F.) u. Sommer (K.), Geschwefelte Arsenmolybdate 470.
Weinschenk (E.), Graphitkohlenstoff 374.
Weinwurm (S.), Unters. v. Bienenwachs 392.
Weinzirl (J.), siehe: Russel (H. L.).
Weisberg (J.), Löslichkeit d. schwefligsauren und schwefelsauren Baryts in Zuckerlsgg. 921.
Weiss (F.), siehe: Kühnau (W.).
Weller (A.), Chininprüfung 227.
Weller (H.), Abnorm zusammengesetzte, unverfälschte Vollmilch 210. — Vork. v. Alkohol in d. Milch 527. — Zus. einiger Geheimmittel 709.
Weller (H.) u. Riegel (M.), Nachw. d. Färbung v. Wurstwaren 527.
Wellington (J. B. B.), Darst. v. abziehbarem Negativpapier 560*.
Wells (H. L.) u. Foote (H. W.), Doppelfluoride v. Zirkon mit Li, Na u. Tl 94. — Doppelhaloide v. Cs u. Rb 95.
Welt (J.), Verh. v. Dihalogeniden gegen alkoh. Kali 180.
Wender (N.), Landwirtschaftliche Chemie [964].
Wendt (G.), Konservieren v. Bildern 512*.
Wernecke (E.), Kühlvorrichtung zur Gewinnung d. Paraffins 559*.
Werner (A.), Konst. anorgan. Verbb. 461. 791. 794. 1135. — Triammin- und Diamminkobaltisalze 794.
Werner (A.) u. Fassbender (F.), Die Anderson'sche Rk. 791.
Werner (A.) u. Ferchland (P.), Piperidin anorgan. Verbb. 461.
Werner (A.) u. Maiborn (A.), Molekulargewichtsbest. in Methylsulfid 462.
Werner (A.) u. Richter (G.), Ammoniakalische Chromsulfocyanverbb. und Stereoisomerie bei denselben 1135.
Werner (A.) u. Schmujlow (M.), Molekulargewichtsbest. in Pyridin 461.
Werner (A.) und Stephani (M.), Molekulargewichtsbestim. in Äthylsulfid 462. — Molekulargewichtsbest. in Benzonitril 463.
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengellschaft, Zündschnur 536*. — Darst. v. Zündschnüren 1168*.
Wetherill (J. P.), Vorrichtungen zur magnetischen Aufbereitung 824*.
Weyl (T.), Flufsverunreinigung, Klärung d. Abwässer, Selbstreinigung d. Flüsse [509].
Wheeler (H. L.), Nichtexistenz von vier Methenylphenyl-p-tolylamidinen 284.
Wheeler (H. L.), Barnes (B.) u. Pratt (J. H.), Halogenadditionsprodd. d. Anilide 586.
Wheeler (H. L.) u. Mac Farland (B. W.), Darst. v. m-Brombenzoës. und von m-Bromnitrobenzol 32.
Whetham (W. C. D.), Ionisierungsvermögen v. Lösungsmitteln 244.
White (W. H.), Pharmacy, Pharmacology and Therapeutics [154].
Whitney (W. R.), siehe: Noyes (A. A.).
Wiborgh (J.), Best. der Reduzierbarkeit d. Eisenerze 920.
Wichelhaus (H.), Darst. v. gelben Farbstoffen 160*. — Di-β-naphtochinonoxyd 1026.
Wichmann (A.), Breislakit 1114.
Wickhorst (M. H.), Fabrikation v. Phosphorbronze 73. — Analyse v. Phosphorbronze etc. 223.
Widtsoe (J. A.) u. Hill (H. B.), Oxime d. Mukophenoxychlors. u. Mukophenoxybroms. 569.
Wiede (O. F.), Chromtetroxyd und Salze d. Überchroms. 997.
Wiedemann (E.) u. Ebert (H.), Physikalisches Praktikum [605].
Wiedermann (G.), siehe: Knoevenagel (E.).
Wild (W.), siehe: Engler (C.).
Wilde (H.), Atomgewicht v. Argon und Helium 1094.
Wildermann (M.), Dalton's Gesetz in Lsgg. 89. 459. — Experimentelle Bestästätigung d. Van't Hoff'schen Konstanten 250. 464.
Wiley (H. W.), Für d. Ackerbau wichtige Bodenfermente 136. — Einflufs von humushaltigem Boden auf d. Stickstoffgehalt d. Hafers 626. 1081. — Kalibest. nach Lindo-Gladding 808.
Wiley (H. W.) und Bigelow (W. D.), Best. d. hydrothermischen Wertes einer Kalorimeterbombe 326.
Wilfarth (H.), siehe: Hellriegel (H.).
Wilhelmy, siehe: Schuster.
Wilke (A.), Die Elektrizität [452].
Will (H.), Ein ungeformter Eiweifskörper in d. Bierhefe 869. 1009. 1010.
Willcox (W. H.), siehe: Wood (J. T.).
Willenz (M.), Best. des Kupfers mittels Jod 912.
Willert (A.), App. zum Auslaugen und Auspressen v. Hopfen 560*.
Willgerodt (C.), Azimido-, Azmitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- u. Nitrosazimidoverbb. 293.
Williams (J. R.), Behandlung v. Batterieschlämmen 1040.
Williams (K. J.), Zus. von gekochten Fischen 143.
Williams (P.), siehe: Moissan (H.).

Williams (W. C.), Die Menge der in d. Atmosphäre vorhandenen Kohlens. 250. — Verteilung der Kohlens. in der Luft 1095.
Wilson (J.), Sich selbst reinigendes Filter 824*.
Wimmer (G.), siehe: Hellriegel (H.).
Windisch (R.), Einw. des Formaldehyds auf die Keimung 956.
Wing (H. H.), Milk and its Products [509].
Winkler (C.), Praktische Ubungen in d. Maſsanalyse [877].
Winkler (F.), Stumpfmachen der Roſshaare bei Roſshaarstoffen 1127*.
Winternitz (H.), Übergang v. Nahrungsfetten in d. Milch 620.
Winterstein (E.), Ein phosphorhaltiger Pflanzenbestandteil, welcher bei d. Spaltung Inosit liefert 1074.
v. Wirkner (C. G.), Geschichte u. Theorie der Kälteerzeugung [605]. — Siehe: Kahlbaum (G. W. A.).
Wirth, siehe: Berger.
Wislicenus (J.), Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbb. durch Halogene im Sonnenlicht 259. — Reine Isocrotons. 259. — Stereoisomeren d. Strukturformel CH_3.CBr : CH.CH_3 260. — Die tautomeren Formen des Dibenzoylmethans 261. — Geometrisch-isomere Pseudobutylene 261.
Wislicenus (W.), Einw. v. Oxalester u. Natriumäthylat auf Chinaldin 312. — Tautomerie [820]. — Darst. v. Phenylessigester 585.
Wislicenus (W.) u. Schwanhäusser (A.), Synthese ringförmiger Verbb. mit Oxalsäureester 892.
Witt (O. N.), Darst. von Azofarbstoffen aus Acidylderivv. d. α_1-Amido-α_2-naphtols 967*.
Wittlin (J.), Bakteriolog. Unters. d. Mineralquellen d. Schweiz 871.
Wittmer (G.), Verschluſs für Cementrohrformen 1087*.
Witzel (H.), Neuer Laboratoriumsapparat 322.
Wodtke (A.), Die neuesten Verfahren im Brennereibetriebe [534].
Woge (P.), siehe: Rosenheim (A.).
Wohl (A.), Entzuckerung v. Melasse 926*. — Melasseentzuckerungsverf. 926*. — Entzuckerung zuckerhaltiger Lsgg. 926*.
Wolberg (A. A.), Darst. v. Anstrichfarbe für Papier 927*.
Wolf (C.), Bildg. d. Pyrimidone 352.
Wolff, siehe: Fehr.
Wolff (E.), Composition moyenne des Matières fertilisantes des Végétaux [154].
Wolff (H.), Darst. von Aluminium oder Magnesium enthaltendem Zinkamalgam 879*.
Wolff (J.), Schneller Nachw. von Bleichromat in Papieren 810.
Wolff (P.), Nachvergasung in Acetylenentwicklungsapp. 935.
Wolffenstein (R.), siehe: Maass (E.).
Wolman (L.), Quantitative Elektrolyse v. Schwermetallen 218.
Wood (J. T.) u. Willcox (W. H.), Reinkultur eines Bacillus, der Kleieaufgüsse vergärt 370.
Worcester (Ch. P.), Fälschungen in d. Ver. Staaten 143.
Wormser (E.), Schilddrüsenfrage 209.
Wortmann (J.), Künstl. hervorgerufene Nachgärungen v. Weinen 506.
Woy, Best. d. Phosphors. als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid 66. 219. — Best. d. Phosphors. 807.
Woy (R.), Einheitliche Unters. v. Nahrungs- u. Genuſsmitteln 984. — Best. d. Zuckerarten 986. — Siehe: Seyda (A.).
Wrampelmeyer (E.), Best. aller flüchtigen Fettss. in d. Butter 986.
Wright (H. E.), Handybook for Brewers [509].
Wróblewski (A.), Klassifikation d. Proteïnstoffe 525. — Best. d. Rhodansalze im Speichel 532. — Best. d. Oxyhämoglobins im Blute 532. — Lösl. Stärke 842. — Chem. Beschaffenheit d. Diastase u. Vork. eines Arabans in Diastasepräparaten 1188.
Wutsdorff, Chromatfabriken 1033.
Wynkoop (G.), Qualitative Trennungen mit Natriumnitrit 71.
Wynne (W. P.), s.: Armstrong (H. E.).
Wyrouboff, Krystallform d. Chlorhydrats vom Glucosamin 801.
Wyrouboff u. Verneuil (A.), Reinigung des Ceriums 98. — Atomgewicht des Cers 176.

Yabe (K.), Ursprung von Sake-Hefe 818. — Zwei neue Arten v. roter Hefe 818.
Yocum (J. H.), Best. von Tannin durch Hautpulver 232.
Young (G.), Bildg. v. Diacetanilid 548.
Young (S. W.), Maſsanalytische Best. v. Stannosalzen mit Jod 1036.
Young (S. W.) u. Adams (M.), Einw. v. Jod auf Zinnchlorürlsgg. 539.
Young (S. W.) u. Swain (R. E.), Volumetrische Best. d. Nitrogruppe in organ. Verbb. 1162.

Zacharias (J.), siehe: Dannert (F.).
Zaitschek (A.), Das chemische Gleichgewicht zwischen Äthylalkohol u. Schwefels. 831.
Zaloziecki (R.), Diffusion v. Fettss. 691. 789. — Chem. Verh. d. Erdöle 1123.
Zanardi (F.), Silbersulfophenat 547.

Zanetti (C. U.) u. Cimatti (A.), Einw. v. Zinkstaub u. Essigs. auf das α-α'-Dimethylpyrrol 345.
Zarges (W.) u. Gebr. Conn, Misch- u. Rührapp. 605*.
Zecchini (F.), Einw. von in organischen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Zink 99.
Zega (A.), Kajmak 525.
Zeidler (A.), Essigbakterien 871.
Zelinsky (N.), Unterss. in d. Hexamethylenreihe 267. — Semicarbazone cyklischer Ketone 268.
Zelinsky (N. D.), Isomerisation d. Hexa- u. d. Methylhexamethylens 344.
Zellner (H.), siehe: Arnold (K.).
Zenetti (P.), siehe: Schaer (E.).
Ziegler, siehe: Fellner; siehe: Pieper (C.).
Zincke (Th.), Einw. v. Chlor auf o-Amidophenole und o-Diamine 287. — Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride u. Ketobromide 940.
Zingraf (G.), Darst. von Mustern auf Leder 158*.
Zinnemann (A.), Festhalten der Korke beim Pasteurisieren 925*.
Zoja (L.), Unterss. über die Zersetzung d. Elastins durch anaërobe Mikroorganismen 366.
Zopf (W.), Flechtenstoffe 953.
Zsigmondy (R.), Silberhaltige Lüster auf Glas 1118. — Silberlasur 1118.
Zucker (A.), Beeinflussung der Pflanzen durch d. Kupfervitriolkalkbrühe 53.
Zuntz (N.), Stoffverbrauch d. Hundes bei Muskelarbeit 779.
Zwick (K. G.), Bixin 769.

II. Sachregister.

Aalserum, Einw. auf d. Koagulierung des Blutes (Delezenne) 423.
Abfallstoffe, Ofen zur Verbrennung (Arnheim) 454*.
Absorption, elektrische, Messung (Drude) 245.
Absorptionskolonnen (Hirzel) 398*.
Absorptionsspektrum, Bez. zur Molekularstruktur (Spring) 8.
Abwässer, Benutzung (Fritzsche & Co.) 1085*. — Reinigung (Schmidt) 398*.
Abwasserreinigung (Friedrich und Glafs) 607*.
Acaciakatechu (Perkin) 1047.
Acetal, Derivv. (Hesse) 186. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Acetaldehyd, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. 247. — Hydratationswärme (Brown u. Pickering) 464.
Acetale, tertiäre (Stoermer u. Prall) 186.
Acetamidomethylenacetessigäther (Claisen) 835.
Acetamidomethylenacetylaceton (Claisen) 837.
Acetamidophenoxylessigsäurephenetidid (Howard) 852.
Acetanilid, Jodhydrochlorid (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586. — Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetanisidid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetatmethode (Brearley) 531.
Acetessigäther, Oxymethylen- u. Methenylderivv. (Claisen) 833; (Claisen u. Haase) 889.
Acetessigester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Aceteugenol (Erdmann) 951.
Acetglutarsäure, Ketodilakton (Fittig) 840.
Acetimidoäthyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Bruehl) 81.
Acetin (Geitel) 474.
Acetoacetylnaphtol (Ullmann) 307.
Acetobenzylcyanid, Einw. v. Hydroxylamin (Walther u. Schickler) 116.
Acetodiphosphorige Säure (v. Baeyer und Hofmann) 728.
Acetomesitylen (Meyer u. Molz) 202; (Weil) 271.
Aceton, Brechungsindex u. d. (Bruehl) 83. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Flemming) 564. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246. 247.— als Stoffwechselprod. (Geelmuyden) 779. — volumetrische Best. im Harne (Martz) 232.
Acetonoxaläthylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Acetonoxalmethylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Acetonphenonoxaläthylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Acetonurie, alimentäre (Geelmuyden) 779.
Acetophenetidid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetophenon, Derivv. (Gabriel u. Eschenbach) 29; (Nencki und Stoehr) 480. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Acetophenonoxalmethylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Acetophenoxim, Kupferchlorürverb. (Comstock) 297.
Acetophenonoxychinoline, Darst. (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 656*.
Acetothiënon (Nahke) 845.
Acetoxim, Kupferchlorürverb. (Comstock) 297. — Wrkg. (Medica) 500.
Acetpseudocumid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetsalicylsäure (Bialobrzeski u. Nencki) 480.
Acetsulfanilsaures Natrium, Darst. (Hoffmann-La Roche & Co.) 687*.
Acettoluid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.

Acettoluidid (B. Goldschmidt u. Wachs) 1147.
Acetxylid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetylaceton, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248. — Oxymethylen- u. Methenylderivv. (Claisen) 833; (Claisen u. Haase) 889.
Acetyladipinsäureester (Fichter u. Gully) 838.
Acetylamidobenzanilid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Acetylaminoanthrachinon (Graebe u. Blumenfeld) 127.
Acetylaminopentamethylcyklopenten (Harries u. Hübner) 580.
Acetylaminopentamethylcyklopentenpikrat (Harries u. Hübner) 580.
Acetylantraxindol (Brunner) 1025.
Acetylbiuret (Ostrogovich) 897.
Acetylcarbinol, Oxim (Piloty u. Ruff) 832.
Acetylchlorid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Acetylcochenillesäure (Liebermann u. Voswinckel) 497.
Acetyldehydrobenzalphenylhydrazon (Minunni) 899.
Acetyldibromsaliretin (Visser) 1075.
Acetyldiglycerin (Geitel) 474.
Acetyldihydroharmalin (O. Fischer) 1185.
Acetyldimethyläpfelsäure (Baeyer u. Villiger) 732.
Acetyldimethylbenzopyrogallol (Bartolotti) 664.
Acetyldiphenylpropionsäure (Henderson u. Parker) 118.
Acetyldiphenylpropionsäureäthylester (Henderson u. Parker) 118.
Acetyldithiënyläthan (Nahke) 845.
Acetylen, Analyse (Lunge u. Cedercreutz) 1058. — Anw. zur Beleuchtung (Bullier) 449. – Best. (Chavastelon) 540. — Best. d. Ausbeute (Fuchs u. Schiff) 1060. — Bildg. gemischter Hydrate (de Forcrand u. Thomas) 474. — Darst. (Turr) 1088*. — Einw. auf Silbernitrat (Chavastelon) 256; (Arth) 332. — Fortpflanzung der Zers. (Berthold u. Vieille) 19. — Hydrat (Villard) 241. — Verh. gg. Reagenzien (Denaeyer) 914. — Verss. (Brandstätter) 92.
Acetylenentwickler (Thurney) 1088*.
Acetylenentwicklungsapparate, Nachvergasung (Wolff) 935.
Acetylengas, Darst. (Bragrock) 608*. — explosive Eigenschaften (Lebrun) 332. — Gasbehälter mit Vorrichtung zur Darst. (Kern) 536*. — Trocknen (Dickerson u. Luckert) 923*.
Acetylengaserzeuger (Webb jr., Kelly u. Schroers jr.) 923*.
Acetylenlösungen, explosive Eigenschaften (Berthelot und Vieille) 18. — explosive Zers. (Berthelot u. Vieille) 19.
Acetylensilber, Darst. (Brandstätter) 92.
Acetylentetrabromid, Einw. von Chlor in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 798.
Acetylentetracarbonsäureester (Curtiss) 569.
Acetylgelsemininchlorhydrat (Ruth) 424.
Acetylharmalin (O. Fischer) 1185.
Acetylharnstoff (Ostrogovich) 897.
Acetylisorosindulinchlorid (Kehrmann und Schaposchnikoff) 353.
Acetylmalonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 735.
Acetylmethylheptenon (Barbier u. Léser) 543.
Acetylmethylheptenondioxim (Barbier und Léser) 543.
Acetylmethylheptenonoxazol (Barbier und Léser) 543.
Acetylmethylheptenonphenylhydrazon (Barbier u. Léser) 543.
Acetylmethylhexylketon, Mono- u. Dimethylderivv. (Kramers) 265.
Acetylmilchsäureamide (Colson) 938.
Acetylnaphtophenosafraninchlorür (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 353.
Acetylnitrobenzamid (Pinner) 974.
Acetyloxyacetophenonbromid (Friedländer u. Neudörfer) 119.
Acetyloxybenzalbenzylphenylhydrazon (Minunni) 899.
Acetyloxybenzalindandion (v. Kostanecki u. Laczkowski) 854.
Acetyloxyphenyltoluoxazol (Henrich) 27.
Acetylphenylendiamin (Täuber u. Walder) 850.
Acetylphenylglycerinsäure (Plöchl und Mayer) 350.
Acetylpseudobaptigenin (Gorter) 1077.
Acetylsalicylsäure (Bialobrzeski u. Nencki) 481.
Acetylsinapinsäure (Gadamer) 1075.
Acetyltartranilid (Cohen u. Harrison) 732.
Acetyltetraäthylamidophenolsaccharein (Monnet u. Koetschet) 523.
Acetylthebaol (Freund) 315.
Acetylthebaolchinon (Freund u. Göbel) 317.
Acetylthebenol (Freund u. Michaelis) 317.
Acetyltriamidoazobenzol (Täuber u. Walder) 850.
Achroodextrine (Lintner) 841.
Acidimetrie mit d. Elektrometer (Böttger) 1155.
Acidität von Säuren (Grützner) 777.
Acidität einiger Säuren, Einfl. d. Temperatur (Degener) 936.
Acidum chronicum, Prüfung (Dietze) 71.
Acidylalkyloxypiperidincarbonsäureester, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 655*.
Acidyloxypiperidincarbonsäureester, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 655*.
Acylsuperoxyde (Vanino) 896.
Adamellogruppe, altvulkanische Gesteine (Riva) 677.

Additionsprodukte, organ. (Kuriloff) 90.
Adenin, Synthese (Fischer) 1005.
Adipincarbonsäure (Wislicenus u. Schwanhäusser) 892.
Adipincarbonsäureester (Wislicenus und Schwanhäusser) 892.
Adipinsäureäthyläther (Lean u. Lees) 542.
Änderungen, dauernde (Duhem) 249. 515.
Äpfelsäure, Acidität (Degener) 936. — Verb. mit Titans. (Berg) 1103.
Äpfelsaures Ammoniak, racemisches saures (Kenrick) 475.
Athan, Einw. v. Kohlenoxyd (de Hemptinne) 1045. — Gemisch mit Stickoxydul (Kuenen) 540. — Synthese (Sabatier u. Senderens) 257.
Äthanderivate, phenylierte (Biltz) 198.
Äthanolamin, Molekulardispersion (Knorr) 192.
Äthenyläthylenamid in Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Äthenyldianthranilsäure, Anhydrid (Kowalski u. v. Niementowski) 286.
Äthenyldihomoanthranilsäure (Kowalski u. v. Niementowski) 286. — Anhydridamid (Kowalski u. v. Niementowski) 286.
Äthenyltricarbonsäureester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Äthenylveratrylenamidin (Mouren) 421.
Äther, Brechungsindex u. d. (Brühl) 83. — Darst. (Prunier) 21. 185. 340. — Dielektr. Verh. (Philip) 825. — Einw. von Chlorcyan (Colson) 937. — gemischter mit tertiärem Radikal (Mamontoff) 408. — Vers. (Brandstätter) 91.
Äthoxybehens. (Fileti) 1101.
Äthoxybenzalindandion (v. Kostanecki u. Lacskowski) 854.
Äthoxybenzoësäureäthylester (Fritsch) 584.
Äthoxychinonmonoxim (Pfob) 971.
Äthoxycumalindicarbonsäureäther (Claisen) 890.
Äthoxydichlorpurin (Fischer) 1006.
Äthoxymethylenacetylaceton (Claisen) 837.
Äthoxymethylenacetessigsäuremethyläther (Claisen) 834.
Äthoxynaphtoëaldehyd (Rousset) 800.
Äthoxynaphtoëaldehydhydrazon (Rousset) 800.
Äthoxynaphtylglyoxylsäure (Rousset) 800.
Äthoxynaphtylglyoxylsäureäthylester (Rousset) 800.
Äthoxynaphtylpropan (Rousset) 800.
Äthoxyphenylphtalimid (Piutti) 292.
Äthoxyphenylpyrimidoncarbonsäure (Ruhemann u. Hemmy) 309.
Äthoxyphtalid (Fritsch) 585.
Äthoxyphtalidcarbonsäure (Fritsch) 584.
Äthoxyphtalidcarbonsäuremethylester (Fritsch) 584.
Äthoxyphtalsäure (Fritsch) 585.
Äthoxyphtalsäureanhydrid (Fritsch) 585.
Äthoxytrichlormethylphtalid (Fritsch) 584.
Äthylacetat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Äthylacetylmethylheptenon (Barbier und Léser) 544.
Äthyladipinsäure (Lean u. Lees) 542.
Äthyläthenylphenylenamidin, Molekularrefraktion u. Dispersion (Brühl) 82.
Äthyläther, Brechungsindex u. d. (Brühl) 83.
Äthyläther, Darst. (Prunier) 21. 185. 340. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Flemming) 564. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246. — Dielektr. Verh. (Philip) 825.
Äthyläthersalicylsäureäthylester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Äthylalkohol, 96 %, Brechungsindex u. d. (Brühl) 83. — chem. Gleichgew. mit Schwefels. (Zaitschek) 831. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Flemming) 564. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — dielektr. Verh. (Philip) 825.
Äthylamidophenol, Sacchareïn (Monnet u. Koetschet) 523.
Äthylamin, Einw. von Dichloräthylamin (Lippmann u. Regensdorfer) 843.
Äthylapophyllensäure (Rint) 309.
Äthylbenzoat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Äthylbenzoylcarbinolacetat (Collet) 585.
Äthylbetaïn (Stoermer u. Prall) 187.
Äthylbrenzkatechin, Darst. (Merck) 655*.
Äthylbromid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246.
Äthybutantricarbonsäure (Lean und Lees) 542.
Äthylbutantricarbonsäureäthylester (Lean u. Lees) 542.
Äthylbutyrat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Äthylcarbonat (Curtiss) 569.
Äthylchlorid, Hydrat (Villard) 242.
Äthylcholin, salzsaures (Stoermer u. Prall) 187.
Äthylcincholoiponsäure (Koenigs) 128.
Äthylcumaron (Stoermer und Schroeder) 358.
Äthylcymol (Verley) 1172.
Äthyldicarboxylglutakonsäurester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Äthyldicarboxylglutarsäureester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Äthyldiäthylamidophenolsacchareïn (Monnet u. Koetschet) 523.
Äthyldiäthylidendiamin (Lippmann und Regensdorfer) 843.
Äthylen, Einw. von Nickel (Sabatier und Senderens) 257.
Äthylenchlorid, Hydrat (Villard) 242.

Äthylenderivate, phenylierte (Biltz) 198; phenylierte u. halogenisierte, Halogenaddition (Biltz) 574.
Äthylendiaminsilberphosphat, Anw. (Schulhof) 670.
Äthylendibenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Äthylendicarbonsäure, Dimethylester (Folin) 24.
Äthylendichlorid, Wechselwrkg. mit Natriummalonsäureäthylester (Lean u. Lees) 541. 731.
Äthylenguajakoläther (di Boscogrande) 481.
Äthylenharnstoff (Schacht) 194. 736.
Äthylenphenylguajakoläther (di Boscogrande) 481.
Äthylenphenylharnstoff (Gabriel u. Eschenbach) 1107.
Äthylenthioharnstoff (Schacht) 194. 736.
Äthylenthioharnstoffäthyljodid (Schacht) 194.
Äthylenthioharnstoffmethyljodid (Schacht) 194.
Äthylformiat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246.
Äthylharminsäure (O. Fischer) 1185.
Äthylharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1001.
Äthylhexylenthioharnstoff (Kahan) 192.
Äthylidenadipinsäure (Fichter und Gully) 838.
Äthylidenanilin, Nitril (Eibner) 279.
Äthylidenchlorid, Hydrat (Villard) 242.
Äthylidendiphenamin (Eibner) 279.
Äthylindolinon (Brunner) 1025.
Äthyljodid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246.
Äthylketodihydrobenzothiazin (Unger und Graff) 1140.
Äthylmerochinenäthylester (Koenigs) 129.
Äthylmethylfurazan, Molekularrefraktion u. -dispersion (Bruehl) 82.
Äthylmethylketazin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Bruehl) 82.
Äthylmethylnitramin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Bruehl) 81.
Äthylmilchsäureamid, Darst. (Colson) 938.
Äthylmilchsäurenitril, physikalisch isomeres (Colson) 937.
Äthylnitrat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247; Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Flemming) 564.
Äthyloxyd, adiabatische Verhältnisse (Perman, Ramsay u. Rose-Innes) 464.
Äthyltheobromin, Oxydation (Pommerehne) 1047.
Äthoxymethylenacetessigäther (Claisen) 833.
Äthyloxythioharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1001.
Äthylphenoxylacetal (Stoermer u. Schroeder) 357.
Äthylphenoxylacetaldehydhydrat (Stoermer u. Schroeder) 357.
Äthylphenpenthiazol (Kippenberg) 32.
Äthylphenylisoxazolonimid (Walther und Schickler) 116.
Äthylphenylketon, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Äthylphenylpyrimidoncarbonsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 309.
Äthylphosphorsäure, Chloranhydrid (Kowalewsky) 333.
Äthylpiperidin (Evans) 133.
Äthylpiperidinpikrat (Evans) 133.
Äthylpropionat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Äthylpropylpiperidoniumjodid (Evans) 132. 133.
Äthylpulvinsäure (Hesse) 772; (Zopf) 955.
Äthylpyriphlorondiäthyläther (Weidel und Pollak) 741.
Äthylrosindulin (Fischer u. Hepp) 769.
Äthylschwefelsäure (Zaitschek) 831.
Äthylsulfid, anorgan. Verbb. (Werner und Stephani) 462. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81.
Äthyltolylketonanilid (Collet) 576.
Äthyltrimethylcarbinoläther (Mamontoff) 408.
Äthyltriphenylcarbinoläther (Mamontoff) 408.
Äthylvalerat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Ätzalkalien in Pulverform (Seyda) 996.
Ätzkalk (Herzfeld) 828. 829. 932. 1097. — Ablöschtemperatur (Herzfeld) 932.
Agarobilla (Perkin) 1047.
Agronomie d. Schwabachthales (Benner) 58.
Akonitsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Akridingelb (Lymn) 279.
Alanin, Nickelsalz (Orloff) 193.
Albumine d. Handels (Carles) 710. — im Taubenei (Panormoff) 595. 865.
Albumosen, Einw. bei subkutanen Einspritzungen (Fiquet) 530.
Aldehyd, Best. im Äther (François) 144.
Aldehydammoniakbasen, aromatische (Schiff u. Bertini) 660.
Aldehydcyanhydrate, Unters. (Colson) 937.
Aldehyde, aliphatische, antiseptische Eigenschaften (Pasqualis) 1012. — aromatische, Darst. (Farbwerke) 456*. 1063*; (Verley) 1172; (Fabrique de Prod. Chim. etc.) 1166*; Synthese (Gattermann u. Koch) 348. — Best. mittels verschiedener Phenole (Barbet) 1163. — Farbrk. (v. Bittó) 225. — der Naphtalinreihe (Rousset) 800. — Unterscheidung mittels Phenolen (Barbet u. Jandrier) 226.
Aldoxime, Einw. v. Alkylhaloiden (Dunstan u. Goulding) 22.
Algierrotwein, Zus. (Müller) 442.
Alginsäure (Krefting) 1054.

Alizarin (Perkin) 448.
Alizarincyaningrün (Reverdin) 448. 1122.
Alizarinfabrikation (Perkin) 447.
Alkaliacetate, Benutzung zu Trennungen (Brearley) 72. 531. 911. 983. 1158. 1159.
Alkalialuminate, Darst. (Péniakoff) 1087*.
Alkalicyanide, Darst. (Moïse) 156*; (Petschow) 1167*.
Alkalihumate, Dialyse (Dumont) 190.
Alkalimetalle, Dissociationsspektren (de Gramont) 788.
Alkalimetrie mit dem Elektrometer (Böttger) 1155.
Alkalisalze organ. Säuren, Elektrolyse (Petersen) 518.
Alkaloid d. Aroideen (Chauliaguet, Hébert u. Heim) 363. — neues (Battandier und (Malosse) 593.
Alkaloide, Best. in pharmazeutisch wichtigen Präparaten (Kippenberger) 646. — Einw. d. galvanischen Stromes (Pommerehn) 555. — d. gelben Lupine, Darst. (Ritthausen) 767. — der Lupinensämen (Schmidt) 360. 554; (Gerhard) 554. — v. Lupinus albus (Soldaini) 313. 767.
Alkaptonsäuren (Huppert) 776.
Alkohol, Berechnung der Stärke (Liverseege) 441. — Best. (Leonard u. Smith) 915; im Weine (Morpurgo) 230. — Denaturierung (Barillot) 74. — künstlicher (Fritzsche) 441. — CHBr=CH—CH$_2$OH, Nitrobenzoësäureester (Lespieau) 181. — $C_{10}H_{18}O$ (Harries und Hübner) 577. — $C_{25}H_{44}O$ (Villavecchia u. Fabris) 773.
Alkohole, Best. von Estern (Barbet und Jandrier) 233. — Einw. v. Stickstofftrioxyd u. -tetroxyd (Cohen u. Calvert) 743. — Esterifizierung (Colson) 938. — nitrierte (Henry) 1099. — Unterscheidung primärer, sekundärer u. tertiärer (Jaroschenko) 334.
Alkyl, Best. am Stickstoff (Herzig u. Meyer) 767.
Alkylhydroxylamine (Beckmann) 702.
Alkyloxypiperidincarbonsäuren, acidylierte, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 654*.
Alkylphenpenthiazole (Kippenberg) 31.
Alkylphosphorsäuren (Kowalewsky) 333.
Allaxis (Přibram u. Glücksmann) 994.
Allophansäureäthylester (Folin) 24.
Allophansäureester (Folin) 24.
Allophenylnitrozimmtsäuren (Bakunin) 662.
Allophenylzimmtsäure (Bakunin) 663.
Alloxurkörper, Best. im Harn (Taylor) 684.
Allyläthyloxythioharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1002.
Allylalkohol, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Allylalkohole, monobromierte (Lespieau) 181.
Allylamin, Darst. (Gabriel und Eschenbach) 22.
Allylbenzol (Daïn) 349.
Allylbenzoxylthioharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1002.
Allylen (Lespieau) 188.
Allylmethyloxythioharnstoff (Kjellin und Kuylenstjerna) 1002. — Krystallform (Hedström) 567.
Allyloxythioharnstoff (Kjellin und Kuylenstjerna) 1002.
Almandin (Emerson) 600.
Aloïne (Léger) 524.
Alphylnitramine (Bamberger) 103.
Aluminium, Analyse (Moissan) 641; (Sibbers) 808. — Einw. v. Salpeters. (Stillman) 888. — Plattieren mit anderen Metallen (Wachwitz) 453*. — Schmelzen (Rürup) 73. — Trennung (Cushman) 434; von Beryllium (Havens) 810; von Fe (Brealey) 1158. 1159; von Kobalt (Pinerùa) 684.
Aluminiumalkoholate (Hillyer) 409.
Aluminiumchlorid, Darst. (Escales) 97.
Aluminiumgeräte, Gebrauch u. Abnutzung (Franck) 989. — Unters. (Balland) 220.
Aluminiumlegierungen, Analyse (Moissan) 641.
Aluminiummethylat (Hillyer) 410.
Aluminiumnitrat, Bildg. (Stillman) 888.
Amalgam, Waschapp. (Störmer) 155*.
Amalgamation mittels Quecksilberdampf (Oppermann) 156*.
Amalgamator (Fischer u. Penney) 879*.
Amalinsäure (Pommerehne) 555.
Amarin (Delépine) 523. 973.
Amarinformaldehyd (Delépine) 972.
Amarinhydrat (Delépine) 973.
Amaron (Snape u. Brooke) 111.
Ameisensäure, Best. kleiner Mengen (Nicloux) 916. — Bildung (de Hemptinne) 1045. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Flemming) 564; Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. 247. — Elektrolyse (Petersen) 518. — wasserhaltige, elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunkt (Novák) 244.
Ameisensäureäthylester, Kondensation mit Benzylcyanid (Walther u. Schickler) 115.
Ameisensäureäthylesterbenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Amide, siehe: Säureamide.
Amidine, Einw. salpetriger Säure (Lossen und Grabowski) 950. — gemischte (von Pechmann) 484; (v. Pechmann u. Heinze) 485. — isomere (Walther) 486. — neue Gruppe (Muttelet) 548.
Amido-, siehe auch Amino-.
Amidoacetale, disubstituierte (Stoermer u. Prall) 186.
Amidoacetophenon (Gabriel und Eschenbach) 29; (Kippenberg) 30.
Amidoacetophenonoxim (Gabriel u. Eschenbach) 29.
Amidoäthylphenylketon (Behr-Bregowski) 206.

Amidoalkohole, aromatische (Kippenberg) 30.
Amidoamidine (Lauth) 285.
Amidoanisenyltetrazotsäure (Lossen und Kirschnick) 1023.
Amidoanissäure (Auwers) 274.
Amidoazobenzol, Doppelsalz mit $HgCl_2$ (Hantzsch u. Perkin) 296.
Amidobenzaldehyd (Walther und Kausch) 938.
Amidobenzaldoxim (Walter u. Kausch) 939.
Amidobenzenylphenylenamidin (Lauth) 285.
Amidobenzhydrol (Kippenberg) 30.
Amidobenzhydrolanhydrid, polymeres (Kippenberg) 31.
Amidobenzylamine (Busch) 276.
Amidobenzylidenanilin (Walther u. Kausch) 939.
Amidobenzylidendiamidoazobenzol (Walther u. Kausch) 940.
Amidobenzylidenphenylhydrazon (Walther u. Kausch) 939.
Amidobenzyltetrahydrochinazolin (Birk u. Lehrmann) 277.
Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin (Birk u. Lehrmann) 277.
Amidochlordinitrobenzol (Nietzki u. Schedler) 346.
Amidochlorisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 766.
Amidocyklohexan (Markownikoff) 343.
Amidodichlorbenzaldehyd, Derivv. (Gnehm u. Bänziger) 205.
Amidoguajakol (Rupe) 1142.
Amidohexansulfosäure (Kahan) 191.
Amidohexylmethylketon (Behr-Bregowski) 205.
Amidohydroxypikoline, Darst. (Lapworth u. Collie) 450. 593.
Amidoisobutylglycerin (Piloty und Ruff) 335.
Amidoketone (Behr-Bregowski) 205.
Amidokresol, Einw. von Chlor (Bergmann u. Francke) 288.
Amidomalonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 736.
Amidomethylbenzimidazol (Gallinek) 758.
Amidomethylcyklopentan (Markownikoff) 197.
Amidomethylenacetessigäther (Claisen) 834.
Amidomethylenacetessigsäuremethyläther (Claisen) 835.
Amidomethylenmalonsäureäther (Claisen) 890.
Amidomethylpentamethylen (Markownikoff) 196. 197. — tertiäres (Markownikoff) 196.
Amidomethylphenmorpholin (Stoermer u. Brockerhof) 355.
Amidonaphtoësäuren, Darst. (Cassella & Co.) 968*.
Amidonaphtolsulfosäure, Kondensationsprod. mit Paraldehyd, resp. Acetaldehyd (Froelich) 1064*.
Amidonaphtonitrile, Darst. (Cassella & Co.) 968*.
Amidonitronaphtalin (Bamberger) 105.
Amidoorcin, Derivv. (Henrich) 27.
Amidooxybenzoësäuremethylester (Einhorn u. Heinz) 673.
Amidooxymethylcumarin (Biginelli) 1148.
Amidophenole, Einw. v. Chlor (Zincke) 287.
Amidophenoxylessigsäureäthylester (Howard) 852.
Amidophenyldimethylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 967*.
Amidophenyldithiënylmethen (Nahke) 844.
Amidophenyltolylcarbinol (Kippenberg) 30.
Amidophenyltolylketon (Kippenberg) 30.
Amidosäuren, Isolierung (Orloff) 192. 193.
Amidotetrazol, Leitfähigkeit (Baur) 465.
Amidotoluolsulfonsäure (Bretschneider) 36.
Amidooxyxylol, Einw. v. Chlor (Francke) 291.
Amidulin (Lintner) 841.
Amine, aromatische, Einw. v. Chlorschwefel (Edinger) 1142. — Best. in deren Salzen (Menschutkin) 435. — cyklische, Überführung in Kohlenwasserstoffe (Markownikoff) 343. — Einw. auf Maleïnsäureanhydrid (Dunlap und Phelps) 262. — Trennung d. primären, sekundären und tertiären (Solonina) 848.
Amino-, siehe auch Amido-.
Aminoäthoxychlorpurin (Fischer) 1007.
Aminoäthylpentamethylcyklopentan (Harries u. Hübner) 580.
Aminoalkohole d. Fettreihe (Piloty u. Ruff) 832.
Aminoanthrachinon (Graebe und Blumenfeld) 127.
Aminodichlorpurin (Fischer) 1006.
Aminodioxypurin (Fischer) 1007.
Aminoglycerin (Piloty u. Ruff) 832.
Aminohexanaphten (Markownikoff) 196.
Aminomethyloxypentan (Kahan) 191.
Aminomethylphenylacetaldehyd (Maass u. Wolffenstein) 1027.
Aminooxychlorpurin (Fischer u. Ach) 1003; (Fischer) 1007.
Aminooxypurin (Fischer und Ach) 1003; (Fischer) 1007.
Aminophenonaphtoxazon (Kehrmann und Gauhe) 859. 860.
Aminophenoxylessigsäure, Derivv. (Howard) 851.
Aminopropandiol (Piloty u. Ruff) 832.
Aminothiophenol, Einw. α-bromierter SS. u. Ketone (Unger u. Graff) 1140.
Ammoniak, Best. im Gaswasser (Donath u. Pollak) 714. — flüssiges, Unters. (Urban) 807. — Gewinnung (Pieper, Fellner u. Ziegler) 1086*; aus Melasseschlempe (Matthiessen) 880*. — kolorimetrische Best. im W. (König) 712. — kontinuierliche Darst. aus Luftstickstoff (Mehner) 880*.

Ammoniakgas, Absorption durch Wasser (Fiumi) 322.
Ammoniakharz, Gummi (Frischmuth) 979.
Ammoniaksodáfabrikation (Jurisch) 1117.
Ammoniumdimalat, racemische Umwandlung (Kenrick) 475.
Ammoniumnitrat, Gewinnung (Craig) 453*.
Ammoniumphosphat, Wechselwirkung mit Sublimat im Licht d. Ionisationstheorie Lsgg. (Carnegie u. Burt) 934.
Ammoniumsalze, giftige Wrkg. auf Pflanzen (Takabayashi) 864.
Ammoniumtrijodid (Wheeler, Barnes und Pratt) 586.
Amygdalin in den Samen gewisser Pomaceen (Lutz) 1054.
Amylacetat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Amyläther, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246.
Amylalkohol, Bildung in den technischen Gärungsprozessen (Gentil) 622. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 564. — Dielektr. Verhalten (Philip) 825.
Amylbenzoat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Amylbrenzkatechin, Darst. (Merck) 655*.
Amylformiat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246.
Amylmethylimidazol (Behr-Bregowski) 206.
Amylmethylimidazolon (Behr-Bregowski) 206.
Amylmethylimidazolylmerkaptan (Behr-Bregowski) 205.
Amylodextrine (Lintner) 841; (Wroblewski) 842.
Amytin (Helmers) 1076.
Amytole (Helmers) 1076.
Analcim (Klein) 57.
Analyse mit Ferrocyankalium, volumetrische (Tarugi u. Nicchiotti) 733. — quantitative, mit Hilfe des Telephons (Erdmann) 215.
Anesin 50; (Vamossy) 977.
Anethol (Henriques) 447. — der Naphtalinreihe (Rousset) 800.
Angelikasäure, Umlagerung (Wislicenus) 259.
Angosturarinde, äther. Öl (Beckurts und Tröger) 951. 1076.
Anhydrid $C_{18}H_{24}O_2$ (Lewkowitsch) 184.
Anhydroäthylcincholoiponsäuren (Koenigs) 128.
Anhydrocaprarsäure (Hesse) 772.
Anilidbildung (Goldschmidt u. Wachs) 1146.
Anilide, Halogenadditionsprodd. (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586.
Anilidoacetdimethylphenylendiamin (Rupe u. Všetecka) 111.
Anilidochinazolinverbindungen, Synthese (Mac Coy) 411.
Anilidomalonsäureäthylester (Curtiss) 568.
Anilidomethylenmalonsäureäther (Claisen) 890.
Anilidomethylenbenzylcyanid (Walther u. Schickler) 116.
Anilin u. die Bromfettsäureamide (Bischoff) 1048. — u. die Bromfettsäureester (Bischoff) 1047. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 564; und Absorptionsindex (Drude) 246. — Einwrkg. v. PCl_5 (Gilpin) 37; auf Quecksilberoxyd (Pesci) 482. — Homologen, Verbb. mit d. Metallsalzen (Tombeck) 352.
Aniline, höher substituierte, Diazotierung (Claus u. Wallbaum) 705.
Anilinoäthylendicarbonsäureäthylester (Guthzeit) 483.
Anilinobuttersäureäthylester (Bischoff) 1048.
Anilinobuttersäureamid (Bischoff) 1048.
Anilinobuttersäureanilid (Bischoff) 1049.
Anilinodicarboxylglutarsäureäthylester (Guthzeit) 483.
Anilinodiessigsäureäthylester (Bischoff) 1048.
Anilinoessigsäureanilid (Bischoff) 1049.
Anilinoisobuttersäureamid (Bischoff) 1048.
Anilinoisobuttersäureanilid (Bischoff) 1049.
Anilinoisovaleriansäure (Bischoff) 1048.
Anilinoisovaleriansäureanilid (Bischoff) 1049.
Anilinopropionsäureamid (Bischoff) 1048.
Anilinopropionsäureanilid (Bischoff) 1048. 1049.
Anilinsulfonsäure (Bretschneider) 36; (Bamberger u. Kunz) 1049.
Anilinsulfosäure (Bamberger u. Kunz) 1049.
Anisalbenzylphenylhydrazon (Minunni) 898.
Anisaldehyd, Derivv. (Reychler) 28.
Anisallaxis (Přibram u. Glücksmann) 994.
Anisenyltetrazotsäure (Lossen u. Kirschnick) 1022.
Anisidin, Harnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 118.
Anisidinoaposafranin (Fischer und Giesen) 1150.
Anisöl (Gerber) 1187.
Anisoylacetessigester (Schoonjans) 616.
Anisoylessigäther (Schoonjans) 616.
Anissäure, Derivv. (Auwers) 273.
Anisylhydrazon (Schiff u. Viciani) 106.
Anisylhydroxylamin, Derivv. (Beckmann u. König) 703.
Anisylisoxazolon (Schoonjans) 616.
Anode für elektrolytische Zwecke (Blackmann) 606*.
Anorganische Verbb., Konst. (Werner) 461. 791. 794.
Anstrichfarbe, konservierende (Fritzsche & Co.) 928*.
Anthracen, Derivv. (Graebe und Blumenfeld) 126.
Anthracencarbonsäure (Graebe u. Blumenfeld) 127.

Anthracencarbonsäureamid (Graebe und Blumenfeld) 127.
Anthracenfarbstoffe, schwarze, substantive, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 160*. — Sulfoss., stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 966*.
Anthracengelb (Reverdin) 1122.
Anthracen-Säurebraun (Reverdin) 448.
Anthracen-Säureschwarz (Reverdin) 448.
Anthrachinon, Derivv. (Graebe u. Blumenfeld) 126. — Erzeugung (Perkin) 447.
Anthrachinoncarbonsäure (Graebe u. Blumenfeld) 127.
Anthrachinoncarbonsäureamid (Graebe u. Blumenfeld) 127.
Anthrachinoncarbonsäuremethylester (Graebe u. Blumenfeld) 127.
Anthragallol, Nitroverbb. (Bamberger und Böck) 617.
Anthranilsäure, Derivv. (Rupe) 285.
Anthranilsäureäthylester, Thioharnstoff (Rupe) 286.
Anthranilsäuren, Amidine (Kowalski und v. Niementowski) 286.
Antimon, Bestimm. in Zinnfolien (Seyda) 810. — Nachweis (Conradson) 387; (Vanino) 910. — Quantitative Trennung von Arsen (Piloty und Stock) 387. — Trennung von Sn und As (Dancer) 224; vom Tellur (Muthmann u. Schroeder) 388.
Antimoniate (Delacroix) 995.
Antimonsäuren (Delacroix) 995.
Antipyrin, Quecksilberhalogenverbindungen (Schuyten) 614.
Antiseptica (Bokorny) 136. 369. — relative Wirksamkeit (Kahlenberg) 10. — Wrkg. auf die Substanz der Muskeln (Riche) 670. 781.
Antraxindol (Brunner) 1025.
Apatit, Formel (Rammelsberg) 802.
Apfelsäureester, Dielektriziätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Apigenin (Perkin) 312. 495.
Apiin (Perkin) 312. 495.
Apoäthyltheobromin (Van der Slooten) 1047.
Apoharmin (O. Fischer) 1185.
Aposafranin, Einw. v. Basen (O. Fischer u. Giesen) 1049.
Azosafranon, Einw. von Chlorphosphor (Fischer u. Hepp) 768.
Apparat, Beckmann'scher (Meyerhoffer) 85. — zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren (Fischer) 164. — zur industriellen Unters. der Gase (Vignon) 161. 881. — zur Reinigung d. Gase (Vandevelde) 5.
Apparate, gasanalytische (Bleier) 161.
Araban (Wrólewski) 1188.
Arabinose (Berthelot u. André) 22; (Herzfeld) 894.
Arabinosesemicarbazid (Herzfeld) 894.
Aragonit v. Sicilien (Viola) 376.
Argentamin, Anw. (Schulhof) 670.
Argon, Atomgew. (Wilde) 1094.
Aroideen, wirksame Bestandteile (Chauliaguet, Hébert u. Heim) 363.
Arsen, Best. (Thoms und Orlis) 67. — Nachw. (Conradson) 387; (Vanino) 910. — quantitative Trennung vom Antimon (Piloty u. Stock) 387. — thioorganische Verbb. (Tarugi) 770. — Trennung von Sn u. Sb (Dancer) 224. — Zustand im Stahl (Carnot u. Goutal) 516.
Arsenamphid-Verbindungen, Molekulargröfse (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsendiselenid (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsendisulfid (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsenige Säure, Einw. auf Metalloxyde, Oxychloride u. Amidochloride (Reichard) 888.
Arsenkies, Verwachsung mit Magnetkies (Mügge) 802.
Arsenmolybdänate, geschwefelte (Weinland u. Sommer) 470.
Arsenmonoselenid (Szarvasy) 93.
Arsenpentaselenid (Szarvasy und Messinger) 94.
Arsenpentasulfid (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsenpentoxyd (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsentrioxyd (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arsentrisulfid (Szarvasy u. Messinger) 94.
Arzneimittel, neue 50. 430. — neuere (Aufrecht) 430. — synthetische, Farbenrkk. (Frank u. Moerk) 913.
Asbest (Merrill) 632.
Asparagin, Acidität (Degener) 936. — Bildg. in Keimpflanzen (Schulze) 773. — Rechts- und Links-, krystallographische Identität (Freundler) 1108.
Asparaginsäure, Acidität (Degener) 936. — optische Drehung in wss. Lsgg. (Cook) 894. — zusammengesetzte Anhydride (Schiff) 1103.
Asparol (Aufrecht) 430.
Asphalt, Analyse (Peckham) 235.
Asphaltdachfilz, Darst. (Kauert) 512*.
Atomtheorie, Genesis (Debus) 1129. — Verallgemeinerungen (Iljinski) 691.
Atranorin (Hesse) 772; (Zopf) 954.
Atranorsäure (Zopf) 953.
Atrarsäure (Hesse) 772.
Atropin, neue Goldsalze (Jowett) 495.
Aufbereitung, magnetische (Wetherill) 824*.
Auflösungsgeschwindigkeit v. festen Stoffen in ihren eigenen Lsgg. (Noyes u. Whitney) 694.
Augenwasser, White's (Weller) 709.
Ausdehnungskoeffizient d. Gase, Berechnung (Sperber) 322.
Auslaugen und Verdampfen, gleichzeitiges (Kumpfmiller u. Schultgen) 822*.
Azelaïnsäurenitril (Solonina) 848.
Azimidoverbindungen (Willgerodt) 293.
Azinfarbstoffe, wasserlösl. basische, Darst. (Farbenfabriken) 511*.

Aznitrosoverbindungen (Willgerodt) 293.
Azobenzol, elektrochem. Einführung von Hydroxylgruppen (Heilpern) 588. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 885.
Azochinone (Kehrmann u. Goldenberg) 857.
Azofarben, Einw. v. Tetrazoverbb. (Vaubel) 719.
Azofarbstoffe aus Acidylderivv. des α_1-Amido-α_3-naphtols, Darst. (Witt) 967*. — basische für Halbwolle (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 1127*. — Bildg. (Goldschmidt u. Buss) 850. — schwarze, Darst. (Kinzlberger & Co.) 964*. — unter Verw. v. α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure, Darst. (Kalle & Co.) 1128*. — wasserlösliche aus Safraninen u. β-Naphtol (Dahl & Co.) 159*.
Azogrenadin (Reverdin) 1122.
Azoorseille (Reverdin) 1122.
Azophenole, Verb. mit HCl (Hewitt u. Pope) 347.
Azoxybenzaldehyd (Kirpal) 349.
Azoxybenzoësäure (Kirpal) 849.

Babingtonit (Emerson) 600.
Bacillus, der Kleieaufgüsse vergärt, Reinkultur (Wood und Willcox) 370. — denitrificans (Ampola u. Garino) 431.
Bact. acetosum (Henneberg) 49. — oxydans (Henneberg) 49.
Bäume, chem. Substanzen in d. Stämmen (Storer) 902.
Bakterien des Brotes (Schrank) 48. — im Chedarkäse (Russel u. Weinzirl) 872. — d. Häringslake (Wehmer) 48.
Bakterienwachstum, Rk. des Nährbodens (Deelemann) 1018.
Balsame, rationelle Unters. (Dieterich) 647. 686. 814.
Baptigenin (Gorter) 429. 709.
Baptin (Gorter) 429.
Baptisia tinctoria, Bestandteile d. Wurzel 429. 709. 1077.
Baptisin (Gorter) 429. 709.
Baptitoxin (Gorter) 429. 709.
Barbaloïn (Léger) 524.
Barbatinsäure (Zopf) 955.
Bariumaluminat, Darst. (Péniakoff) 1087*.
Bariumborid, Darst. (Moissan u. Williams) 1095.
Bariumsulfat, Löslichkeit in Zuckerlsgg. (Weisberg) 921.
Bariumsulfit, Löslichkeit in Zuckerlsgg. (Weisberg) 921.
Bariumsuperoxyd, Feuersgefahr (Dupré) 328.
Base $C_{12}H_{17}N$ (Zanetti u. Cimatti) 345. — $C_{18}H_{18}N_2O$ (Behr-Bregowski) 207.
Basen mit gemischter Funktion, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042. — von gemischter Funktion, Energie (Carrara und Rossi) 937. — organ., Quecksilberverbb. (Pesci) 896.
Basilicumöl (Gerber) 1187.
Batterie, galvanische, tragbare (Morison) 898*.
Batterieschlämme, Behandlung (Williams) 1040.
Baumwolle, Verh. gg. Chlormagnesium- u. Chloraluminiumlsgg. (Breinl u. Hanofsky) 507.
Baumwollensamenöl, charakt. Rk. (Halphen) 1161.
Beauxit in Georgia u. Alabama (Hayes) 373.
Bebirin (Herzig u. Meyer) 767.
Behensäure, Derivv. (Fileti) 1101.
Beizen, Maschine (Schmidt) 1127*. — mittels gewisser chromsaurer u. milchsaurer Salze (Böhringer & Sohn) 688*.
Beizenfarbstoffe, braune, Darst. (Cassella & Co.) 965*.
Benzaldehyd (Gardeur) 662. — Chlorierung (Gnehm u. Bänziger) 203. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. 247. — Einw. auf Ketone (Vorländer) 1017. — Einw. von Zink u. Bromisovalerianester (Daïn) 349. — Elektrolyse (Petersen) 520. — Kondensation mit Jodthiophen (Nakke) 845. — Kondensation mit Phenylaceton (Goldschmidt u. Knoepfer) 744. — langsame Oxydation (Jorissen) 574. — Verbindungsgrenze mit Blaus. (Schieber) 976.
Benzaldehydverbindungen, komplexe (Vorländer) 1018.
Benzaldipropylketon (Vorländer) 1017.
Benzaldoxim, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Molekulargröße (Beckmann) 83.
Benzalmalonsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Benzalpinakolin (Vorländer) 1018; (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Benzamaron (Goldschmidt u. Knoepfer) 744.
Benzamid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Benzamidobenzhydrol (Kippenberg) 31.
Benzamidomethylenacetessigäther (Claisen) 835.
Benzamidomethylenacetylaceton (Claisen) 837.
Benzanilid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Benzenylamidin (Lossen u. Groneberg) 949.
Benzenyldimethylphenylimidin (v. Pechmann) 485.
Benzenyldioxytetrazotsäure (Lossen und Groneberg) 949.
Benzenylhydrazidin (Pinner) 944.
Benzenyliminonitril (Pinner) 945.
Benzenylmethylnaphtylamidphenylimidin (v. Pechmann u. Heinze) 485.
Benzenylmethylnitrophenylamidphenylimidin (v. Pechmann u. Heinze) 486.
Benzenylmethylphenylamidonaphtylimidin (v. Pechmann u. Heinze) 485.

Benzenylmethylphenylamidonitrophenylimidin (v. Pechmann u. Heinze) 486.
Benzenylmethylphenylimidin (v. Pechmann) 485.
Benzenylnaphtenylhydrazidin (Pinner und Salomon) 754.
Benzenylnitrodiphenylamidin (v. Pechmann u. Heinze) 485.
Benzenyloxytetrazotsäure (Lossen u. Fuchs) 1020.
Benzenylphenylamidin (v. Pechmann) 484.
Benzenylphenylbenzylamidin (v. Pechmann u. Heinze) 486.
Benzenylphenylnaphtylamidin (von Pechmann u. Heinze) 485.
Benzenyltetrazotsäure (Lossen u. Statius) 1022.
Benzenyltolenylhydrazidin (Pinner) 974.
Benzhydrol (Gardeur) 662.
Benzhydrolanhydrid (Gardeur) 662.
Benzilmonoxim, Umlagerung (Beckmann u. Sandel) 587.
Benzin von Grosny, Schwefelverbb. (Charitschkoff) 568. 831.
Benznitranilidimidchlorid (v. Pechmann u. Heinze) 486.
Benzochromblau B (Reverdin) 449.
Benzoësäure, Molekulargröfse (Beckmann) 83.
Benzoësäureamid, Einw. von Salpetersäure (Taverne) 1146.
Benzoësäureanhydrid, Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 885.
Benzoësäuren, Elektrolyse (Petersen) 520. — monosubstituierte, Esterbildg. (Meyer) 1072. — monosubstituierte, Esterifizierungsgeschwindigkeit (Kellas) 1070.
Benzoësäurephenylester (Nencki u. Stoehr) 480.
Benzoësäuresulfimid, Derivv. (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Benzogrün (Reverdin) 1122.
Benzojodhydrin 430.
Benzol (Kuriloff) 515. — Brechungsindex u. D. (Brühl) 83. — Destillation (Forel) 26. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. — Dielektr. Verh. (Philip) 825. — Einw. der Säurechloride (Nencki und Stoeber) 479. — Raumformel (Collie) 545. 615.
Benzol- und Toluolmischungen, Dichten (Haissig) 1175.
Benzolazoacetessigester (Kjellin) 730.
Benzolazodesoxybenzoïn (Walther und Schickler) 115.
Benzolazokresolchlorhydrat (Hewitt und Pope) 347.
Benzolazooxynaphtochinon (Kehrmann u. Goldenberg) 857.
Benzolazophenetol (Hewitt u. Pope) 348.
Benzolazophenolchlorhydrat (Hewitt und Pope) 347.
Benzoldiazophenylsulfon (Hantzsch und Glogauer) 1182.
Benzolkohlenwasserstoffe, Bildg. (Engler u. Lehmann) 1046.
Benzolsulfinsäure, Additionsprodd. mit Azo- u. Diazokörpern (Hantzsch u. Glogauer) 1180.
Benzolsulfinsäureazobenzol (Hantzsch und Glogauer) 1182.
Benzolsulfobromid (Norton) 1139.
Benzolsulfonamid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Benzolsulfonate (Norton) 1139.
Benzolsulfonisoamylamid (Solonina) 848.
Benzolsulfonisoamylnitramid (Solonina) 848.
Benzolsulfonisobutylamid (Solonina) 848.
Benzolsulfonisobutylnitramid (Solonina) 848.
Benzolsulfonnitramin, Leitfähigkeit (Baur) 465.
Benzolsulfonsäure, Derivv. (Norton) 1139.
Benzonitril, anorgan. Verbb. (Werner und Stephani) 463. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Benzonitrile (Claus u. Wallbaum) 705.
Benzophenon (Nencki u. Stoehr) 480. — Derivv. (Bartolotti) 664. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer und Tammann) 885.
Benzothiazol (Unger u. Graff) 1141.
Benzothiophen (Komppa) 270.
Benzotrichlorid, Kondensation mit Thiophen (Nahke) 845.
Benzoylacetessigester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Benzoylaceton, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Benzoylacetonaphtol (Ullmann) 308.
Benzoyläthylcyanid (Walther u. Schickler) 114.
Benzoylamidoäthylphenylketon (Behr-Bregowski) 206.
Benzoylamidobenzylidenphenylhydrazon (Walther u. Kausch) 939.
Benzoylanthragallol (Bamberger u. Böck) 617.
Benzoylbaptigenin (Gorter) 430.
Benzoylbenzamidin (Beckmann u. Sandel) 588.
Benzoylbenzenylhydrazidin (Pinner) 944.
Benzoylbenzilmonoxim (Beckmann u. Sandel) 587.
Benzoylbenzimidchlorid (Beckmann und Sandel) 587.
Benzoylbenzoësäuresulfimid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Benzoylbenzolsulfonbenzylamid (Solonina) 848.
Benzoylbenzylamin, Imidchlorid (v. Pechmann u. Heinze) 486.
Benzoylbenzylidenhydrazid (Pinner) 946.
Benzoylcarvylamin (Goldschmidt u. Fischer) 849.

Benzoylchlorid, Einw. auf d. monosubstituierten Diamine (Muttelet) 483. 973.
Benzoyldehydrobenzalphenylhydrazon (Minunni) 899.
Benzoyldimethylbenzopyrogallol (Bartolotti) 664.
Benzoyldimethyloxazolidin (Oesterreich) 1023.
Benzoylessigester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Benzoylgelseminin (Ruth) 424.
Benzoylhydroharmalin (O. Fischer) 1185.
Benzoylisonikotinsäure (Freund) 768.
Benzoylmethylphenyläther, Oxim (Gabriel u. Eschenbach) 29.
Benzoylnitrobenzhydroxamsäure (Holleman) 487.
Benzoyloxymethylenbenzylcyanid (Walther u. Schickler) 116.
Benzoyloxyphenyltoluoxazol (Henrich) 27.
Benzoylphenylacetat, Elektrolyse (Petersen) 520.
Benzoylphenylessigsäureäthylester (Walther u. Schickler) 115.
Benzoylphenylhydrazid (Brunner) 1025.
Benzoylphenylhydrazin (Paal und Haertel) 731.
Benzoylphenylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Benzoylphenylisoxazolon (Rabe) 345.
Benzoylphtalsäure (Graebe u. Blumenfeld) 127.
Benzoylpinakolin (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Benzoylpropionsäure (Klobb) 300.
Benzoylsuperoxyd (Vanino) 896.
Benzoyl-trans-vinyldiacetonalkamin (Vinci) 597.
Benzoyltrimethylacetylmethan (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Benzoyltrimethylacetylmonobrommethan (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Benzoyltrimethylentolyldiamin (Fränkel) 1145.
Benzsynaldoxim, Kupferchlorürverb. (Comstock) 297.
Benzydiphenylmethylpyrazolon (Volhard) 34.
Benzylacetamid, kryskop. Verh. (Auwers) 514.
Benzylacetophenon (Harries u. Hübner) 580. 581.
Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Benzylaldoxime d. Fettreihe (Beckmann u. Goetze) 703.
Benzylalkohol, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. v. Stickstofftrioxyd u. -tetroxyd (Cohen u. Calvert) 748.
Benzylamincarbonsäure, hexahydrierte, Darst. (Einhorn) 158*.
Benzylaminoacetessigester, Molekularrefraktion u. Dispersion (Brühl) 82. 83.
Benzylaminoäthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Benzylaminobenzoylessigester, Molekularrefraktion u. Dispersion (Brühl) 83.
Benzylanilid (Claisen) 837.
Benzylanilinjodhydrat (v. Pechmann und Heinze) 486.
Benzylbenzoylbenzamidin (Beckmann und Sandel) 588.
Benzylcarbanilidohydroxylamin (Beckmann) 702.
Benzylchlorhydroxylamin (Kjellin u. Kuylenstjerna) 746.
Benzylcyanid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Kondensation mit Ameisensäureäthylester (Walther u. Schickler) 115.
Benzyldiphenylpyrazolon (Volhard) 34.
Benzyleugenol (Pond u. Beers) 1183.
Benzylformaldoxim (Beckmann u. Goetze) 703.
Benzylhydroxylamin (Kjellin u. Kuylenstjerna) 746.
Benzylhydroxylamine, Einw. v. Brom (Kjellin) 747.
Benzylidenacetophenon, Reduktion (Harries u. Hübner) 580.
Benzylidenacetophenondibromür (Wislicenus) 261.
Benzylidenamidobenzylidenphenylhydrazon (Walther u. Kausch) 939.
Benzylidendiamidokrotonsäurenitril (Mohr) 947.
Benzylidendiamidoacetessigsäurenitril (Mohr) 947.
Benzylidenmethylisoxazolon (Schiff u. Betti) 200.
Benzylidennaphtenylhydrazidin (Pinner u. Salomon) 754.
Benzylidenphenoxylessigsäurehydrazon (Howard) 851.
Benzylidenphenylhydrazonsulfocarbanil (Walther u. Kausch) 939.
Benzylidenphenylhydrazonallylsulfoharnstoff (Walther u. Kausch) 939.
Benzylimide d. Äpfels. (Ladenburg u. Herz) 353.
Benzylmorphin 430. — Darst. (Merck) 158*.
Benzylönanthaldoxim (Beckmann u. Goetze) 703.
Benzylphenyldiphenylenmethan (Bilz) 199.
Benzylphenylharnstoff (Beckmann und Schoenermark) 704.
Benzylphenylhydrazin, Derivv. (Minunni) 898.
Benzylphenylisoxazolon (Volhard) 34.
Benzylphenylisoxazolonimid (Walther und Schickler) 117.
Benzylphenylpyrazolon (Volhard) 34.
Benzylpropionaldoxim (Beckmann u. Goetze) 703.

Bergamottöl (Schimmel & Co.) 1076; (Gerber) 1187.
Berieselungskühler, cylindrischer (Aktiebolaget Separator) 398*.
Bernsteinlack, trocknender, Darst. (Beck) 512*.
Bernsteinsäure (Piutti) 292; (Massol) 532. — Acidität (Degener) 936. — Dieugenolester (Rogow) 276. — Elektrolyse (Petersen) 519.
Bernsteinsäureester, Konst. (Rogow) 275.
Bernsteinsäureeugenolester (Rogow) 482.
Bernsteinsäurenitril, Gleichgew. mit W. u. Natriumchlorür (Schreinemakers) 465.
Beryll (Högbom) 371.
Beryllium, Trennung v. Aluminium (Havens) 810. — Wertigkeit (Rosenheim & Woge) 1131.
Betaïn, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042. — homologe (Stoermer u. Prall) 186.
Bicyklopentenpentanon (Wallach) 29.
Bienenhonige, kärntnerische (Kramer) 476.
Bienenwachs, Unters. (Weinwurm) 392; (Henriques) 647.
Bier, Abspundung mittels fl. Kohlens. (Poirier) 559*. — Best. d. Trockenextraktes (Rüber) 718. — aus der Brauerei „Fohrenburg" (Tobisch) 74. — Imprägnieren in Flaschen mit Kohlens. (Ameye) 925*. — japanisches (Saare) 237. — mexikanisches (Lang) 649. — Pasteurisieren (Zinnemann) 925*. — Nachw. v. Pikrins. (Rupeau) 813. — Säurebestimmung (Ott) 1121. 1200.
Bierbrauerei, Unterss. (Lintner) 236.
Biere, amerikanische, Zus. (Wahl u. Henius) 237. — Analyse (Frew) 148. — englische, Münchener u. Wiener, Analysen (Dömens) 236. — japanische (Lang) 649. — vollmundige (Gfall) 925*.
Bierhefe, Einw. auf d. Milch (Boullanger) 1011.
Bierwürze, bakteriolog. Unters. Schengelidse) 621.
Bihydrocarvon, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Bilder, Konservieren (Wendt) 512*.
Biliprasin (Dastre u. Floresco) 1056.
Biiiprasinfarbstoffe (Dastre u. Floresco) 1055.
Bilirubin (Dastre u. Floresco) 1056.
Biliverdinsäure (Küster) 903.
Binnit (Baumhauer) 1115.
Biotit (Emerson) 600.
Bisabolen (Tucholka) 428.
Bisabol-Myrrha (Tucholka) 428.
Bisabolresen (Tucholka) 429.
Bisazoxybenzyl (Bamberger u. Renauld) 1050.
Bisbenzoyloxykrotonsäureester (Paal und Haertel) 731.
Biscamphanonazin (Oddo) 761.
Bishydrazicarbonyl (Purgotti) 569.
Bismarckbraun (Täuber u. Walder) 850. — (Möhlau u. Meyer) 1020.
Bisnitrosylbenzyle, Konst. (Kjellin) 747. — neue Bildungsweise (Kjellin u. Kuylenstjerna) 746.
Bisnitrosylbrombenzyl (Kjellin u. Kuylenstjerna) 746.
Bisnitrosylnitrobenzyl (Kjellin u. Kuylenstjerna) 747.
Bisphenylacetyloxyakrylsäureester (Paal u. Haertel) 731.
Bisphenylbenzoyloxyakrylsäureester (Paal u. Haertel) 731.
Bisphenylmethylpyrazolon (Paal u. Haertel) 731.
Bitterfenchelöl, französisches (Tardy) 422.
Bixbiit (Penfield u. Foote) 1192.
Bixbyit (Penfield u. Foote) 674.
Bixin (Zwick) 769.
Blätter, wichtige Funktion (Suzuki) 864.
Blättertellur (Priwoznick) 54.
Blausäure, Darst. (Huntington) 1166*.
Blei, Best. in Bleierzen (Meade) 222; in Bronzen (Hollard) 984; v. Spuren im Rübenzucker, Rohzucker u. Füllmassen (Kassner) 1160; in Zinnfolien (Seyda) 810. — gemischte Haloide u. Halothiocyanate (Herty u. Boggs) 1136. — Gewinnung (Schneider) 607*. — maſsanalytische Best. (Wainwright) 222. — Rkk. mit d. Oxyden d. Schwefels (Jenkins u. Smith) 100.
Bleiantimonlegierungen, mikrochem. Prüfung (Stead) 382.
Bleichromat, Nachw. in Papieren (Wolff) 810.
Bleiglätte, Ggw. v. Mennige (Gaudin) 427.
Bleijodid, Verbb. mit anderen Jodiden (Mosnier) 1137.
Bleiraffination, elektrolytische (Rösel) 399*.
Bleisammler, Theorie (Foerster) 166.
Blenden, Best. d. S. (Noaillon) 64.
Blütenparfüm, Gewinnung (Passy) 43.
Blumen, künstl., Darst. (Erxleben) 964*.
Blut, Best. d. Oxyhämoglobins (Wróblewski) 532. — Hämoglobingehalt in groſsen Höhen (Giacosa) 774. — Koagulierung (Delezenne) 423. — Pathologie (Meissen u. Schroeder) 208. — quantitative Analyse (Abderhalden) 1030. — reduzierende Stoffe (Henriques) 365. — Veränderungen im Gebirge (Meissen u. Schroeder) 208. — Zus. in Krankheiten (Kossler) 671.
Blutsedimentierung, spontane (Biernacki) 774.
Blutserum, Best. d. osmotischen Spannkraft (Hamburger) 365. — Farbstoffe, Einw. d. Lichtes auf d. Oxydation (Camus) 423. — menschliches, Salze (Coenen) 422.
Bluntuntersuchung, spektroskopische (Lewin) 381.
Boden, physikal. Einw. verschiedener Salze u. Düngemittel (Beeson) 625.

Bodenanalyse, Wichtigkeit zur Burteilung d. Bodenarten (Meyer) 624.
Bodenbakterien (Petermann) 626.
Bodenfermente (Wiley) 136.
Bodenimpfung mit Bakterien für Leguminosen (Meyer) 624.
Böden, kanadisch jungfräuliche (Shutt) 1080. 1189.
Bohnen, Zus. (Balland) 499.
Boomeester (Thoms u. Boelling) 57. — (Thoms) 1113.
Borax, Darst. (Schuster und Wilhelmy) 1085*.
Bordeauxbrühe (Zucker) 58. — (Hollrung) 959.
Borsäure, Best. als Borfluorkalium (Thaddeeff) 714; in Fleischwaren (Fresenius u. Popp) 69; in Futtermitteln (de Koningh) 69. — Darst. (Schuster u. Wilhelmy) 1085*. — Flüchtigkeit (de Koningh) 69. — Nachw. u. Best. (Denigès) 503. — Nachw. in d. Milch (Farrington) 70. — Trennung v. d. Phosphors. (de Koningh) 69.
Borsäuremethyläther (Thaddeeff) 715.
Branntwein, Best. d. Fusels (Jürgens) 149. 150.
Braumaterialien, Analyse (Frew) 148.
Brauneisenstein, Pseudomorphosen (von Jeremejeff) 603.
Braunkohle, Verkoken (Nagy) 923*.
Brechen d. Weine (Lagatu) 443.
Breislakit (Wichmann) 1114.
Brenngut, Transportvorrichtung (Fürbringer) 923*.
Brenz siehe: Pyro.
Brenzkatechin (Rupe) 1142. — Nitrosoprodd. d. Monoäther (Pfoh) 970. — im Olivenöl (Canzoneri) 782.
Brenzkatechinkohlensäurederivate, Darst. (Farbwerke) 654*.
Brenzschleimsäure s.: Pyromukons.
Brikettfabrikation (Engels) 608*.
Brom, Addition an ungesättigte Substanzen (Louguinine u. Kablukov) 171. — Ausdehnungskoeffizient (Sperber) 323. — Austausch gegen Chlor in aromatischen Verbb. (Wegscheider) 615. — Best. (Baubigny u. Rivals) 1156. — Nachw. von Spuren in einem Salzgemisch (Baubigny) 1157. — Trennung v. Chlor (Jannasch u. Kölitz) 503; u. Jod (Jannasch u. Kölitz) 503; u. Destillation aus einem Gemenge v. Alkalichlorid u. -bromid. (Baubigny u. Rivals) 1035.
Bromacetanilid (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586.
Bromacetoacetylnaphtol (Ullmann) 307.
Bromacetophenon (Vorländer u. Kalkow) 1020.
Bromacetophenon, Darst. (Rumpel) 556.
Bromacettoluid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Bromacetylthebaolchinon (Freund u. Göbel) 317.
Bromäthoxyphenylphtalimid (Piutti) 292.
Bromäthoxyphenoylsuccinaminsäure (Piutti) 292.
Bromäthoxyphenylsuccinimid (Piutti) 292. 752.
Bromäthyl, Hydrat (Villard) 242.
Bromäthylamin (Gabriel und Eschenbach) 1107.
Bromäthylguajakoläther (di Boscogrande) 481.
Bromalbumin (Loew und Takabayashi) 872.
Bromallylmethyläther (Lespieau) 181.
Bromamidoanissäure (Auwers) 274.
Brombehensäure (Fileti) 1101.
Brombenz-anti-aldoxim (Kjellin und Kuylenstjerna) 747.
Brombenzbromamid (Folin) 23.
Brombenzenyltetrazotsäure (Lossen und Statius) 1022.
Brombenzoësäure, Darst. (Wheeler u. Mac Farland) 32.
Brombenzolazoacetessigester (Kjellin) 730.
Brombenzoldiazocarbamidbenzolsulfinsäure (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Brombenzoldiazoimidocyanid (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Brombenzoldiazoniumsilbercyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Brombenzolsulfinsäure (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Brombenzolsyndiazocyanid (Hantzsch und Danziger) 1179.
Brombenz-syn-aldoxim (Kjellin und Kuylenstjerna) 747.
Brombenzylhydroxylamin (Kjellin u. Kuylenstjerna) 746.
Brombenzylisobenzaldoxim (Kjellin und Kuylenstjerna) 746.
Brombutensäure (Lespieau) 182.
Brombutensäurenitril (Lespieau) 182.
Brombuttersäureamid (Bischoff) 1048.
Brombutyryltoluol (Collet) 576.
Bromcampher (Mouren) 303; (Oddo) 761.
Bromcamphersäure, inaktive (Kipping und Pope) 302.
Bromchlorcampher (Lowry) 550.
Bromcytisin (Lammers) 555.
Bromcytisinmethylhydrochlorid (Lammers) 555.
Bromcytisinmethyljodid (Lammers) 555.
Bromdiazoamidoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 295.
Bromdiazobenzolsäure (Bamberger) 104. — Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 83.
Bromdiazoniumchlorid (Hantzsch) 102.
Bromdioxynaphtoflavonmethylenäther (Ullmann) 308.
Bromdiphenylharnstoff (Hantzsch u. Perkin) 295.

Bromdiphenylmethan, Einw. auf Natriumacetessigester (Henderson u. Parker) 118. 488.
Bromessigsäure, Ester (Steinlen) 659.
Bromformanilid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Bromheptylen (Welt) 180.
Bromhexylamin, bromwasserstoffsaures (Kahan) 191.
Bromimidokohlensäureäther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Bromisobuttersäureamid (Bischoff) 1048.
Bromisodiazobenzolkalium (Bamberger) 104.
Bromisovaleriansäureanilid (Bischoff) 1049.
Bromjodsoole v. Salsomaggiore (Cavezzali) 962.
Bromkresylmethylketon (Verley) 1171.
Brommaleïnimid (Hill u. Allen) 573.
Brommaleïnsäure (Hill u. Allen) 572.
Brommaleïnsäurealdehyd, Derivv. (Hill u. Allen) 572.
Brommaleïnsäurealdoxim (Hill und Allen) 572.
Brommenthylamin, Einw. v. Hydroxylaminchlorhydrat (Kižner) 1069.
Brommethylbenzothiazol (Unger u. Graff) 1141.
Brommethylisoxazolon (Hanriot u. Reynaud) 410.
Brommethylpentaäthylphenylketon (Kunckell) 350.
Brommethylpseudocumylketon (Kunckell) 349.
Brommethyltolylketon (Kunckel) 349.
Bromnaphtalin, Brechungsindex u. d. (Brühl) 83. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Bromnitranilin (Bamberger) 105.
Bromnitroanissäure (Auwers) 274.
Bromnitrobenzol, Darst. (Wheeler u. Mac Farland) 32. — Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Bromnitrodihydroxymethylpyridin (Lapworth u. Collie) 490.
Bromnitromethylanilin (Bamberger) 105.
Bromnitrophenetol (Piutti) 293.
Bromnitropropanol (Henry) 338.
Bromnitrotrimethylenglykol (Henry) 1000.
Bromoform, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Bromopyrantin (Piutti) 292. 752.
Bromoxychinolin (Claus und Kaufmann) 493.
Bromphenetidin (Piutti) 293.
Bromphenetidinchlorhydrat (Piutti) 292.
Bromphenylcarbaminsäuremethylester (Folin) 23.
Bromphenylharnstoff (Folin) 24.
Bromphenylhydrazin (Bamberger) 105.
Brompropargylalkohole (Lespieau) 181.
Brompropansäure (Lespieau) 182.
Brompropinolacetat (Lespieau) 182.
Brompropinoxymethan (Lespieau) 182.
Brompropionsäureamid (Bischoff) 1048.
Brompropionyldiphenyl (Collet) 576.
Brompropionyltoluol (Collet) 576.
Brompropionylxylol (Collet) 576.
Brompropylaminbromhydrat (Gabriel und Eschenbach) 22.
Brompseudobutylen (Wislicenus u. Schmidt) 260.
Bromresorcinsaccharein (Monnet u. Koetschet) 522.
Bromsalicin (Visser) 1075.
Bromsalicylaldehyd (Schmidt, Visser und Van Warren) 1075.
Bromsalicylaldoxim (Visser) 1075.
Bromtriacetylgallacetophenon (Löwy) 207.
Bromwasserstoffkrotonylen (Wislicenus u. Schmidt) 260.
Bromxylolsyndiazocyanid (Hantzsch und Danziger) 1180.
Bronzen, Analyse auf elektrolytischem Wege (Hollard) 391. 983.
Brot, Bakteriologie (Schrank) 48.
Brushit (Lacroix) 55.
Bürettenform, neue (Sander) 882.
Bulbocapnin (Herzig u. Meyer) 767.
Bunsenbrenner für Acetylen (Munby) 1. — Geräusch (Meidinger) 882. — verbesserte Form (Marshall) 163.
Butantricarbonsäureäthylester (Lean und Lees) 542.
Butter, Best. aller flüchtigen Fettsäuren (Wrampelmeyer) 986. — Einfl. d. Futters auf die Beschaffenheit (Friis, Lunde, Holm, Petersen u. m.) 482. — Fabrikation unter Anw. v. elektiven Fermenten (Besana) 526. — Nachw. fremder Fette (Cochran) 1161. — serbische (Zega) 525. — Ursachen der abnormen Zus. (Böggild u. Stein) 482.
Butteraroma (Weigmann) 1013.
Butterkontrolle (Meissl) 505.
Butterprüfungsmethode, Reichert-Meissl'sche (Meissl) 505.
Buttersäure, Acidität (Degener) 936. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246. — Elektrolyse (Petersen) 519. — Umw. in Isobutters. (Hutzler u. Meyer) 1100.
Buttersäureferment, neues (Curci) 621.
Butylacetat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Butylacetylen (Welt) 180.
Butyläthylenamidin, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylalkohol, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Butylamin, tertiäres, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylbrenzkatechin, Darst. (Merck) 655*.
Butylcarbamins. Äthyl, norm. Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. — sek. Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.

Butylcarbamins. Methyl, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. — sek., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylmethylanin, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylmethylhydrazin, as. norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylmethylnitramin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylnitramin, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. — sekundäres, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylnitrocarbamins. Äthyl, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. — sek., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylnitrocarbamins. Methyl, norm., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. — sek., Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Butylphenylchlortriazol (Cleve) 1149.
Butylphenyltriazol (Cleve) 1149.
Butylphtalid (Ciamician u. Silber) 362.
Butyltoluol (Bialobrzeski) 480.
Butyranilid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.

Cäsium, Doppelhaloide mit Rubidium (Wells u. Foote) 95.
Caffeïn (Fischer) 738. — Best. (Juckenack u. Hilger) 233; im Kaffee (Forster und Riechelmann) 436; (Tassilly) 643. 644; in d. Kolanuſs (Dieterich) 978; mit Natriumsalicylat (Georges) 506. — Eigenschaften (Tassilly) 313. — Löslichkeit (Göckel) 401.
Calcinierapparat (Brandenburg) 822*.
Calcit v. Joplin (Pisani) 55.
Calcitkrystalle aus d. Tunnel v. Collonges (Gonnard) 56.
Calciumborid, Darst. (Moissan u. Williams) 1095.
Calciumcarbid, Analyse (Lunge u. Cedercreutz) 1058. — Best. d. Gasausbeute (Fuchs u. Schiff) 1060. — als Mittel gg. die Reblaus (Chuard) 430. — Verunreinigungen (Le Chatelier) 790.
Calciumcarbonat, Brenntemperatur (Herzfeld) 932. — gefälltes (Adler) 600.
Calciumchloraluminat (Friedel) 56.
Calciumhydrat, siehe: Ätzkalk.
Calciumsilicide (Le Chatelier) 790.
Calciumsulfhydratlauge zur Entwickelung von H_2S (Michler) 724.
Callopisminsäure (Zopf) 955.
Calorimeterbombe, hydrothermischer Wert (Wiley u. Bigelow) 326.
Camphene im Olivenöl (Canzoneri) 782.
Camphenol, Darst. aus Campher (Marsh u. Gardner) 303.
Campher (Marhownikoff) 195. — Darst. in Pulverform (Schmidt) 963*. — Einw. v. Oxalsäureäthylester (Tingle) 122. — Konst. (Bouveault) 855. — Löslichkeit in Dämpfen (Talmadge) 405. — optische Inversion (Kipping u. Pope) 301. 590. — stereoisomere Derivv. (Lowry) 550.
Campheramin, physiol. Wrkg. (Lo Monaco u. Oddo) 904.
Campherchinon, Einw. v. Hydrazin (Oddo) 761. — Oxydation zu Camphers. (Oddo) 761.
Camphercymol (Markownikoff) 195.
Camphergruppe (Oddo) 761.
Campheroxalsäure (Tingle) 123. — Hydroxylaminverb. (Tingle) 123.
Campheroxalsäureester (Tingle) 122.
Campheroxim (Forster) 761. — Acetylderiv. (Forster) 763. — Benzoylderiv. (Forster) 763. — Einw. von salpetriger Säure (Angeli) 490.
Campheroximäthyläther (Forster) 762.
Campheroximbenzyläther (Forster) 762.
Campheroximhydrobromid (Forster) 763.
Campheroximmethyläther (Forster) 762.
Campheroximplatinchlorid (Forster) 763.
Camphersäure (Bouveault) 856. — Derivv. (Kipping u. Pope) 302. 590. — Konst. (Balbiano) 489. 901.
Camphersäuremononitril, höhere Homologe (Haller u. Minguin) 303. — Methylester (Haller u. Minguin) 303.
Campholen (Bouveault) 856.
Camphopyrsäure (Gardner u. Cockburn) 301.
Camphoylsäure (Gilles u. Renwick) 549.
Camphylisoxazol (Tingle) 124.
Camphylphenylpyrazolcarbonsäure (Tingle) 123.
Camphylphenylpyrazolcarbonsäureester (Tingle) 123.
Cantharidin (Meyer) 770.
Cantharsäure (Meyer) 770.
Caperidin (Hesse) 772.
Caperin (Hesse) 772.
Caprarsäure (Hesse) 772.
Caprolakton (Fichter u. Langguth) 839.
Caprolaktoncarbonsäure (Fichter u. Langguth) 839.
Caprylalkohol (Jaroschenko) 334.
Caprylen (Jaroschenko) 334.
Capsacutin (Mörbitz) 593.
Capsicum annuum, würzende Bestandteile (Mörbitz) 593.
Capsicum fastigiatum, würzende Bestandteile (Mörbitz) 593.
Captol (Eichhoff) 980.
Carbamidomethylenacetessigäther (Claisen) 837.
Carbamidomethylenacetylaceton (Claisen) 835.
Carbaminsäure, Nachw. (Nolf) 1001.
Carbanilidobenzylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 708.

Carbazone, stereoisomere, aus Dimethylketopentamethylen (Zelinsky) 268.
Carbidkohle, Best. (v. Jüptner) 388.
Carbodiphenylimid, Einw. v. $AlCl_3$ auf d. Chloride (Mac Coy) 117. 411.
Carbolsäure, Dielektrizitätskonstante (Deward u. Fleming) 564.
Carbonate, manganhaltige, Rösten und Unters. (Devisse) 1120.
Carbonisiermaschine (Lekeur) 608*.
Carbonyldiurethan (Folin) 24.
Carbonylperoxyd, Rolle bei der langsamen Oxydation (Bach) 828.
Carbonylsulfid, hydrolytische Zers. (Buchböck) 168.
Carbopyrotritarsäureester (Paal u. Haertel) 731.
Carborund (Rinne) 724.
Carborundum (Tolomei) 16.
Carminrot (Liebermann und Voswinckel) 496.
Carminsäure (v. Miller u. Rhode) 498.
Carnallit, Reinigung (Meyerhoffer) 880*.
Carpaïn (Van Rijn) 554. — krystallographische Unters. (Van Rijn und Wichmann) 554.
Carubin (Effront) 476.
Carubinase (Effront) 477.
Carubinose (Effront) 574.
Carvakrol (Kremers) 41.
Carvenon (Kondakoff u. Gorbunoff) 362. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Carvon, Best. im verfälschten Krauseminzöl (Kremers u. Schreiner) 146.
Carvylamine, isomere (Goldschmidt und Fischer) 849.
Caryinit v. Långban (Sjögren) 372.
Caryophyllen (Erdmann) 951.
Caseïn (Storch) 208. — Ausfällung (Grützner) 777. — Best. in der Frauenmilch (Mercier) 504; in Milch (Denigès) 232. — Jodderivv. (Liebrecht) 901. — Verdauungsprodd. (Röhmann) 904.
Caseïnnatrium (Brandenburg) 866.
Caseïnogen (Storch) 208. — d. Kuhmilch, Spaltung durch Aussalzung (Storch) 366.
Caseojodin (Liebrecht) 901.
Cassiaöl, Analyse (Braithwaite) 1162.
Castoröl, Dielektrizitätskonstante (Deward u. Fleming) 564.
Caswellit (Chester) 372.
Cattleya, Kultur (Hébert und Truffant) 431.
Celluloid, unentzündbares, Darst. (Asselot) 927*.
Cellulosefabrikation, Sortieren der Holzspäne (Dietrich) 927*.
Celsian (Sjögren) 602.
Cement, Darst. aus Rückständen von der Aluminiumsulfatfabrikation (Hinze) 608*.
Cementrohrformen, Verschlufs (Wittmer) 1087*.
Cer, Atomgewicht (Wyrouboff u. Verneuil) 176. — Best. bei Ggw. von seltenen Erden (v. Knorre) 1158.
Ceratophyllin (Hesse) 772.
Cerebrospinalflüssigkeit (Nawratzki) 1032.
Ceresin, Best. im Bienenwachs (Blarez) 918.
Ceritmineralien, Gase (Czernik) 374. — d. Kaukasus, Natur d. ausgeschiedenen Gase (Czernik) 674.
Cerium, Reinigung (Wyrouboff und Verneuil) 98.
Ceriumoxyd (Moissan) 99.
Cerotinsäure (Henriques) 183.
Cerylalkohol (Henriques) 183.
Chabasit (Rinne) 801.
Chalcostibit (Penfield u. Frenzel) 599. 1192. — v. Huanchaca (Penfield u. Frenzel) 599.
Chelidonin (Herzig u. Meyer) 767.
Chilesalpeter, Wertbest. (Pauli) 385.
Chilesalpeterähnliches Prod. aus Südwestafrika (Thoms) 1113.
Chinaldin (de Coninck) 422. — Einw. von Oxalester u. Natriumäthylat (Wislicenus) 312.
Chinaldinoxalsäure (Wislicenus) 312.
Chinaalkaloide, Konst. (Gassmann) 132.
Chinhydron (Biginelli) 1148.
Chinin, Farbrkk. (Blaise) 225. — Prüfung (Weller) 227.
Chinolin (Lespieau) 181. — Verbb. mit Metallsalzen (Varet) 129.
Chinolinbasen, Einw. d. Tannins und der Galluss. (de Coninck) 421.
Chinolinsäure (Claus u. Kaufmann) 493.
Chinolinsäureanhydrid (Just) 763.
Chinologische Studien (de Vrij) 915.
Chinone, aromatische, allgemeine Rk. (Blumenfeld u. Friedländer) 203.
Chinoxalin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Chlor, Atomgew. (Leduc) 609. — Ausdehnungskoeffizient (Sperber) 323. — Best. (Baubigny und Rivals) 1156. — Einw. des Lichtes auf Mischungen mit Wasserstoff (Gautier u. Hélier) 173. — spez. Gew. (Leduc) 1044. — Trennung von Brom (Jannasch u. Kölitz) 503. — Trennung von Brom u. Jod (Jannasch u. Kölitz) 503.
Chloracetal (Hesse) 186.
Chloracetanilid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Chloracetessigesteroxim, Anilid (Schiff u. Viciani) 105.
Chloracetylbenzol (Collet) 26.
Chloracetylchlorid, Einw. auf KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$ (Collet) 26.
Chloracetyldimethylphenylendiamin (Rupe und Všetečka) 111.
Chloracetyldiphenyl (Collet) 26.
Chloracetylmesitylen (Collet) 26.
Chloracetyltoluol (Collet) 26.

Chloracetylxylol (Collet) 26.
Chloräthylen, Hydrat (Villard) 242.
Chloral mit d. alkylierten Oxy- u. Dioxybenzoësäureestern, Kondensationsprodd. (Fritsch) 583. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. v. Brom in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 797; von Chlor in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 787.
Chloralhydrat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Nachw. im Harne (Kulisch) 891. — Verh. gegen Ammoniumsulfid (Lesinsky und Gundlich) 409.
Chloralkalien, technische Elektrolyse (Hulin) 438.
Chloranissäure (Auwers) 274.
Chloranissäuremethylester (Auwers) 274.
Chlorate, Darst. (Hargraeves) 878*.
Chlorbenzoësäure, Nitril (Van Scherpenseel) 294.
Chlorbenzolacetessigester (Kjellin) 780.
Chlorbenzolazoanisol (Hewitt u. Pope) 348.
Chlorbenzolazonitroäthan (Kjellin) 780.
Chlorbenzolazophenetol (Hewitt u. Pope) 348.
Chlorbenzolazophenolchlorhydrat (Hewitt u. Pope) 347.
Chlorbenzolazophenyläthyläther (Hewitt u. Pope) 348.
Chlorbenzoldiazoimidoätherbenzolsulfinsäure (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Chlorbrombernsteinsäure (Hill u. Allen) 578.
Chlorbrombernsteinsäurealdoxim (Hill und Allen) 573.
Chlorbromcampher (Lowry) 550.
Chlorbromdiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Chlorbromdiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Chlorbromtoluoldiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Chlorcaffeïn (Fischer) 1006.
Chlorcalciumröhren (Bleier) 1155.
Chlorcampher, oxydierende Wrkg. (Vittenet) 524.
Chlorcamphersäure, inaktive (Kipping u. Fope) 302.
Chlordekan (Mabery) 258.
Chlordiäthoxyacrylsäureäthylester (Fritsch) 970.
Chlordiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 295.
Chlordiazobenzolsäure (Bamberger) 105.
Chlordiazoniumchlorid (Hirsch) 102.
Chlordinitranilin (Bamberger) 105.
Chlordinitrodiphenylamin (Nietzki und Schedler) 346.
Chlordioxyd, Explosion mit Kohlenoxyd (Dixon u. Russell) 92.
Chlordiparakonsäure (Meyers) 20. 184.
Chlordiphenylglyoxazol (Causse) 111.
Chlordodekan (Mabery) 258.
Chloressigsäure, Ester (Steinlen) 659.
Chloressigsäurephenylester, Chlormethylketon (Kunckell u. Johannsen) 348.
Chlorformanilid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Chlorformnitranilid (Folin) 24.
Chlorformylurethan (Folin) 24.
Chlorhendekan (Mabery) 258.
Chlorhexylamin, salzsaures (Kahan) 191.
Chlorhydroxyisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 765.
Chlorierungsverfahren (Villiers) 177. 517.
Chlorimidokohlensäureäther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Chlorkalium, Darst. aus Carnallit (Meyerhoffer) 453*.
Chlormaleïnsäurealdehyd (Hill u. Allen) 572.
Chlormaleïnsäurealdoxim (Hill u. Allen) 574.
Chlormaleïnsäurealdoximanhydrid (Hill u. Allen) 574.
Chlormethyläther, Einw. v. Zink (Fileti u. de Gaspari) 1104.
Chlormethyläthyläther (de Gaspari) 1105; (Verley) 1172.
Chlormethylanisylketon (Kunckell u. Johannsen) 348.
Chlormethylbromanisylketon (Kunckell u. Johannsen) 348.
Chlormethylpentamethylphenylketon (Kunckell) 349.
Chlormethylpseudocumylketon (Kunckell) 349.
Chlormethylxylolketone (Kunckell) 349.
Chlornaphtalindisulfochlorid (Armstrong u. Wynne) 551. 553.
Chlornaphtalindisulfonsäuren, Umwandlung in Dichlornaphtalinsulfonss. (Armstrong u. Wynne) 551.
Chlornatriumkrystalle, Durchsichtigkeit (Ochsenius) 375.
Chlornitranilin (Bamberger) 105.
Chlornitrodiazobenzolsäure (Bamberger) 105.
Chlornitromethylanilin (Bamberger) 105.
Chlornitropropanol (Henry) 338.
Chloroaquotriamminkobaltisulfat (Werner) 794.
Chlorodiaquotriamminkobaltichlorid (Werner) 794.
Chlorodiaquotriamminkobaltsulfat (Jörgensen) 330.
Chlorönanthylen (Welt) 180.
Chloroform, Best. in Leichenteilen (Seyda) 815. — Dielektr. Verh. (Philip) 825. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Hydrat (Villard) 242.
Chlorolecithin (Stoklasa) 43.
Chlorooxaloaquotriamminkobalt (Werner) 795.
Chlorophyll, Spaltung d. Hauptabsorptionsstreifens (Étard) 207. — Unters. (Stoklasa) 43.
Chlorophyllum (Stoklasa) 43.

Chlorophyllhaltige Pflanzenteile, reduzierende Substanz (Curtius u. Reinke) 364.
Chloroplatinat d. Diamine (Le Bel) 1142.
Chlorotriaquodiamminkobaltisulfat (Werner) 796.
Chloroxyacetophenon (Nencki u. Stöhr) 480.
Chloroxybenzophenon (Nencki u. Stöhr) 480.
Chlorperoxyd, Explosion mit CO (Dixon u. Russell) 13.
Chlorphenylphenazoniumchlorid (Fischer u. Hepp) 769.
Chlorphostetranilid (Gilpin) 38.
Chlorsalicylaldehyd (Schmidt, Visser und Van Warren) 1075.
Chlorsalicylaldoxim (Visser) 1075.
Chlorstickstoff (Hentschel) 175. — Zus. (Hentschel) 467.
Chlorstyrol (Biltz) 575.
Chlortribrombenzol (Wegscheider) 272.
Chlorwasserstoffmenge, Einw. des Lichtes (Gautier u. Hélier) 12.
Chlorxanthin (Fischer) 1006.
Cholerabacillen, Lebensfähigkeit (Schengelidse) 621.
Choline, homologe (Stoermer u. Prall) 186.
Chrom, qualitative Trennung (Cushman) 434. — Trennung v. Eisen mit Alkaliacetaten (Brearley) 983. — Zustand im Eisen (Carnot u. Goutal) 537.
Chromarsenat (Tarugi) 724.
Chromatfabriken, Gesundheitsschädigungen (Wutzdorff) 1033.
Chrombasen (Joergensen) 329.
Chromgelatine, zur Darst. eines biegsamen, durchsichtigen u. für W. undurchlässigen Stoffes (Badon) 158*.
Chromite (Dufau) 933.
Chromsäure, Prüfung (Dietze) 71.
Chromsalze, Analyse (Procter) 221.
Chromisalze, Farbenveränderung (Doyer van Cleefe) 99.
Chromsulfate, gemischte (Scott) 99.
Chromsulfocyanverbb. (Werner u. Richter) 1135.
Chromtetroxyd (Wiede) 997.
Cincholoiponsäure, Derivv. (Koenigs) 128.
Cinchomeronsäure (Koenigs) 128.
Cinchomeronsäurediäthylester (Rint) 308.
Cinchonamin, Doppelchloride (Boutroux u. Genvresse) 950.
Cinchonidin, Chlorkohlensäureäther (Ver. Chininfab. Zimmer & Co.) 1064*.
Cinchonin, Umlagerung durch Säuren (Skraup) 767.
Cinnamenylbenzylketon (Goldschmidt) 744.
Cinnamylbenzylcyanid (Walther u. Schickler) 116.
Cinnamylennaphtenylhydrazin (Pinner und Salomon) 754.
Cinnamylidendiamidokrotonsäurenitril (Mohr) 947.
Cinnamylidendiimidoacetessigsäurenitril (Mohr) 947.
Cinnamylidenindandion (v. Kostanecki u. Laczkowski) 854.
Ciscamphansäure, inaktive (Kipping und Pope) 803.
Ciscyklohexanole (Knoevenagel) 697.
Cisdihydroisophorol (Knoevenagel und Fischer) 702.
Cisdimethylcyklohexanol (Knoevenagel u. Garvey) 700.
Cismenthol (Knoevenagel u. Wiedermann) 701.
Cismethylcyklohexanol (Knoevenagel und Tübben) 700.
Cismethylisopropylcyklohexanol (Knoevenagel u. Wiedermann) 701.
Cis-Terpin (Ginsberg) 420.
Citral (Power u. Kleber) 42.
Citrazinsäure (Sell u. Dootson) 765.
Citronellal (Barbier u. Leser) 305.
Citronellasäureamid (Wallach) 121.
Citronellöl (Gerber) 1187.
Citronellol (Erdmann) 708.
Citronelloldiphenylurethan (Erdmann und Huth) 708.
Citronellolphtalsäure (Erdmann u. Huth) 708.
Citronenöl (Schimmel & Co.) 1076. — Analyse (Goldaini u. Bertè) 227. 684.
Citronensäure, Acidität (Degener) 936. — Darst. durch Gärung (Fabr. de Produits Chim.) 160*.
Clarkelement, elektromotorische Kraft (Callendar u. Barnes) 1065.
Clupeïn (Mathews) 778.
Coccinsäure (Liebermann u. Voswinckel) 496.
Cochenillediestersäure (Liebermann u. Voswinckel) 497.
Cochenillefarbstoff (Liebermann und Voswinckel) 496.
Cochenillesäure (Liebermann u. Voswinckel) 496.
Codeïn (Freund) 314. — Darst. (Farbenfabriken) 656*. — Verhalten zu reiner Schwefels. (Sergejeff) 664.
Coffeïn, Einw. des galvanischen Stromes (Pommerehne) 555.
Coleopterin (Griffiths) 366.
Collaform 50.
Collidin (Tombeck) 352.
Collodiumwolle, Lsgg. (Schlumberger) 928*.
Colostrummilch (Deissmann) 1057.
Columbiabraun (Reverdin) 1122.
Commendite (Bertolio) 1193.
Conglutin (Osborne u. Campbell) 207.
Coniceïn, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Corydalin (Dobbie u. Marsden) 133. 313; (Herzig u. Meyer) 767.
Corydinsäure (Dobbie u. Marsden) 133.
Cosaprin (v. Vamossy und Fenyvessy) 709.
Cotarnin, biolog. Wrkg. (Marfori) 368.

Crotonsäure, thermochem. Unters. (Pisarjevsky) 170.
Cumarin (Reychler) 117. — Reinigung (Classen) 428.
Cumaron, Nitrierung (Stoermer u. Richter) 853. — Synthese (Stoermer) 355.
Cumaronderivate, Synthesen (Stoermer) 358.
Cumarone d. Naphtalinreihe (Hesse) 186.
Cumenylamidin (Flatow) 756.
Cumenylhydrazidin (Colman) 757.
Cumenylimidoäther (Flatow) 756. — Einw. v. Hydrasin (Colman) 757.
Cumenylimidopropyläther (Flatow) 756.
Cuminalbenzylphenylhydrazon (Minunni) 898.
Cuminamid (Flatow) 756.
Cuminonitril (Flatow) 756.
Cumol, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — im amerikan. Petroleum (Mabery) 258.
Cuprammonchlorür (Sabbatani) 610.
Cuprammonsulfat (Sabbatani) 610.
Cuprihydrat, braunes (Sabatier) 469. — Einw. auf Silbernitratlsgg. (Sabatier) 516.
Curaçaloïn (Léger) 524.
Curare (Boehm) 1078.
Curarerinden (Boehm) 1080.
Curarin (Boehm) 1079.
Curcumeïn (Reverdin) 1122.
Curcumin, Zus. (Ciamician u. Silber) 498.
Cuskhygrin (Liebermann u. Giesel) 134.
Cuskhygrinhydrat (Liebermann u. Giesel) 134.
Cyan, Best. mittels Silbernitrat (Sharwood) 68.
Cyanacetophenon (Gabriel u. Eschenbach) 30.
Cyanäthylphenylketon (Walther u. Schickler) 114.
Cyanalde, Unters. (Colson) 937.
Cyanaldpropionat (Colson) 938.
Cyanbenzaldehyd (Posner) 410.
Cyanbenzaldoxim (Posner) 410.
Cyanbenzamid (Posner) 411.
Cyanbenzyläthylketon (Walther u. Schickler) 116.
Cyanbenzylidenphtalid (Walther u. Schickler) 115.
Cyanbenzylmethylketon (Walther u. Schickler) 116.
Cyanbenzylphenylketon (Walther u. Schickler) 114.
Cyanbenzylpropylketon (Walther u. Schickler) 116.
Cyanbernsteinsäureester, neue Synthesen (Barthe) 520.
Cyandesoxybenzoin (Walther u. Schickler) 114. — Acetylderiv. (Walther u. Schickler) 114.
Cyandesoxybenzoinoxim (Walther u. Schickler) 114.
Cyandesoxybenzoinphenylhydrazon (Walther u. Schickler) 114.
Cyandibenzylketon (Walther u. Schickler) 117.
Cyanessigester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Cyangas, Darst. (Mehner) 606*.
Cyanguajakol (Rupe) 1142.
Cyanhydrazin (Rinman) 112.
Cyanide, Darst. (Huntington) 454*.
Cyanidprozefs, Neuerung (Hering) 989.
Cyanobebens. (Fileti) 1101.
Cyanphenylhydrazin (Rinman) 112.
Cyansäure, Bildungswärme (Berthelot) 23.
Cyanstickstofftitan in einem Hochofenprod. (Franck) 255.
Cyanverbindungen, Darst. aus Carbiden (Caro u. Frank) 654*.
Cyanwasserstoffsäure, Darst. (Huntington) 454*.
Cyklische Verbb., Einw. v. HJ (Markownikoff) 195.
Cykloheptan, Derivv. (Buchner) 728.
Cykloheptancarbonsäure (Buchner) 728.
Cyklohexenone (Knoevenagel) 697.
Cyklopentandion (Dieckmann) 199.
Cyklopentenmethyldimethyldimethyläthanon (Harries u. Hübner) 579.
Cymol (Kremers) 41; (Schumann u. Kremers) 42. — im amerikanischen Petroleum (Mabery) 258. — Einführung von Radikalen (Verley) 1171.
Cymylglyoxylsäureäthylester (Verley) 1172.
Cytisin (Lammers) 555; (Gorter) 709.

Dachpappe (Andernach) 964*.
Dampfdestillation, App. (Cormack) 162.
Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden (Meyer u. Recklinghausen) 721.
Dampfdruck v. Lsgg., Best. (Wade) 86.
Dampfgefäfs (Podewils'sche Fäkalextraktfabriken) 820*.
Darmfäulnis, Beeinflussung (Eisenstadt) 424.
Dauernde Änderungen (Duhem) 515.
Deckelverschlufs für Rohre, Retorten etc. (Franke) 820*.
Decylensäure (Wallach) 121.
Decylsäure aus Menthonoxim (Wallach) 122.
Decylsäureamid (Wallach) 122.
Degras (Tortelli) 992.
Dehydroanisalphenylhydrazon (Minunni) 898.
Dehydroanisoylessigsäure (Schoonjans) 616.
Dehydrobenzalphenylhydrazon, Konst. (Minunni) 899.
Dehydrocorydalin (Dobbie u. Marsden) 133.
Dehydrocuminalphenylhydrazon (Minunni) 898.
Dehydronitrobenzalphenylhydrazon (Minunni) 898.
Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Trennung von d. Primulinsulfos. (Kalle und Co.) 455*.

Dekadion, Mono- u. Dimethylderivv. (Kramers) 265.
Dekan (Mabery) 258.
Dekapierverfahren, elektrolytisches (Jordis) 606*.
Denitrifikation (Ampola u. Garino) 430. 959.
Densimeter Geifsler (Lefebvre) 402.
Depolarisationsmasse für galvanische Elemente (Mayer) 398*.
Desinfektion mit Formalin (Chem. Fabr. auf Aktien) 723. — von gröfseren Räumen mittels Formalin (Aronson) 425.
Desinfektionsmittel (Raspe) 155*. — aus Alkalisuperoxyd (Bermann) 1085*.
Desodorierlampe (Chem. Fabr. auf Aktien) 723.
Desoxybenzoincarbonsäure, Oxim u. Phenylhydrazon (Walther u. Schickler) 115.
Desoxybenzoincarbonsäureäthylester (Walther u. Schickler) 115.
Desoxybenzoincarbonsäureamid (Walther u. Schickler) 114.
Desoxymesityloxyd (Harries u. Hübner) 579.
Desoxyphoron (Harries u. Hübner) 580.
Desoxyphoronalkohol (Harries u. Hübner) 580.
Desoxyphoronpinakolin (Harries u. Hübner) 580.
Desoxytoluoin (Collet) 26.
Destillationsapparat (Cie. Internationale des Procédés) 821*.
Destillationskolonnen (Hirzel) 397*.
Destillierverfahren (Theisen) 398*.
Deuteroalbumose, Darst. (Fränkel) 866.
Dextrine, Natur (Lintner) 841.
Dextroform (Aufrecht) 430.
Dextrose, Lösungswärme (Braun u. Pickering) 464.
Diabas v. Medford (Merrill) 679.
Diacetaminochinon (Kehrmann u. Betsch) 846.
Diacetanilid, Bildg. (Young) 548.
Diacetbernsteinsäureester (Knorr) 1102. — Derivv. (Paal u. Haertel) 731.
Diacetdioxynaphtalin (Wichelhaus) 1026.
Diacetfumarsäureester (Paal u. Haertel) 731.
Diacetomesitylen (Meyer u. Molz) 202.
Diacetonalkamin (Kahan) 191. — Kondensation (Kahan) 192.
Diacetonitril, Einw. auf Aldehyde (Mohr) 946.
Diacetyläthylamidophenol, Darst. (Farbwerke) 1063*.
Diacetylanhydrobaptigenetin (Gorter) 709.
Diacetylbarbaloïn (Léger) 525.
Diacetylcurcumin (Ciamician u. Silber) 498.
Diacetyldiglycid (Geitel) 474.
Diacetylditolyldihydrotriazol (Pinner) 974.
Diacetylisobutylglycerinanhydrid (Piloty u. Ruff) 833.
Diacetyllupiningoldchlorid (Berend) 361.
Diacetyllutidin (Claisen) 838; (Scholtz) 1027.
Diacetylmetakresol (Claisen) 837.
Diacetylmethylamidoorcin (Henrich) 28.
Diacetylmethylamidophenol, Darst. (Farbwerke) 1063*.
Diacetylpinoresinol (Bamberger u. Landsiedl) 975.
Diacetylpiperazin (Herz) 359.
Diacetyltriphenyläthandiol (Gardeur) 662.
Diacetylweinsäureanhydrid, Einw. aromatischer Amine (Cohen u. Harrison) 632.
Diäthanolamin, Molekulardispersion (Knorr) 192.
Diäthoxyäthenylamidophenol (Weidel und Pollak) 741.
Diäthoxyamidophenolchlorhydrat (Weidel u. Pollak) 740.
Diäthoxybenzoësäureäthylester (Fritsch) 584.
Diäthoxycarbonylamidophenol (Weidel u. Pollak) 740.
Diäthoxychinonmonoxim (Weidel u. Pollak) 740.
Diäthoxychinonmonoximäthyläther (Weidel u. Pollak) 740.
Diäthoxychinonoxime (Weidel und Pollak) 740.
Diäthoxychlorpurin (Fischer) 1006.
Diäthoxymalonsäureäthylester (Curtiss) 569.
Diäthoxyoxyphenylharnstoff (Weidel und Pollak) 740.
Diäthoxyphtalid (Fritsch) 585.
Diäthoxyphtalidcarbonsäure (Fritsch) 585.
Diäthoxyphtalidcarbonsäuremethylester (Fritsch) 585.
Diäthoxyphtalsäure (Fritsch) 585.
Diäthoxyphtalsäureanhydrid (Fritsch) 585.
Diäthyloxythioharnstoff, Krystallform (Hedström) 567.
Diäthoxytrichlormethylphtalid (Fritsch) 584.
Diäthylalloxan (Sembritzki) 736.
Diäthylamidoacetal (Stoermer u. Prall) 187.
Diäthylamidoacetaldehyd, salzsaures (Stoermer u. Prall) 187.
Diäthylamidobenzamid (Folin) 23.
Diäthylamidobenzoësäureäthylester (Folin) 23.
Diäthylaminoäthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Diäthyldiphenyltetrahydropyron (Vorländer) 1017.
Diäthylglutarsäuren (Jakowleff u. Bjelzoff) 342.
Diäthylharnsäure (Sembritzki) 735. 736.
Diäthylhydroxylamin (Kjellin) 746.
Diäthylketon (Jakowleff u. Bjelzoff) 342. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. 247.
Diäthyloxythioharnstoff (Kjellin und Kuylenstjerna) 1002.
Diäthylphenylhydroresorcylsäuremethylester (Vorländer) 1018.
Diäthylpinoresinol (Bamberger und Landsiedl) 975.
Diäthylpseudoharnsäure (Sembritzki) 736.

Diäthylselenitin, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042.
Diäthyltetin, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042.
Diäthyltetramethylenketon, Synthese (Jakowleff u. Bjelzoff) 342.
Diäthyluramil (Sembritzki) 736.
Diamanten (Crookes) 378. — Darst. (Majorana) 387.
Diamantflavin (Reverdin) 1122.
Diamidoacetophenopinakon (Kippenberg) 30.
Diamidobenzylamin (Birk und Lehrmann) 277.
Diamidodiacetylcumaron (Biginelli) 1148.
Diamidodibenzylidenhydrazon (Walther u. Kausch) 939.
Diamidodinitrobenzol (Nietzki u. Schedler) 346.
Diamidodiphenylpyridin (Paal u. Demeler) 310.
Diamidonaphtol (Nietzki u. Knapp) 125.
Diamidonaphtolsulfosäuren, Darst. (Farbwerke) 455*.
Diamidonaphtolsulfosäuren, Darst. (Kalle & Co.) 456*.
Diamidooxymethylcumarin (Biginelli) 1148.
Diamidophenoxylessigsäureanhydrid (Howard) 852.
Diamidopseudocumol, Einw. v. Chlor (Hodes) 292.
Diamidotrichlortoluol (Prenntzell) 290.
Diaminazoblau (Reverdin) 448.
Diaminazoschwarz (Reverdin) 1122.
Diamine, Chloroplatinate (Le Bel) 1142. — Einw. v. Chlor (Zincke) 287; v. Furfurol (Ehrhardt) 734. — monosubstituierte, Einw. v. Benzoylchlorid (Muttelet) 483. 973.
Diamineralschwarz (Reverdin) 1122.
Diamin-Jetschwarz (Reverdin) 448.
Diamminkobaltsalze (Werner) 794.
Diaminochinon (Kehrmann u. Betsch) 845. 846.
Diaminodiphenyldisulfid (Unger u. Graff) 1141.
Diaminooxypurin (Fischer u. Ach) 1004.
Diaminoresorcin, symm. (Kehrmann und Betsch) 847.
Diaminschwarzblau (Reverdin) 1122.
Diaminstahlblau (Reverdin) 1122.
Diamyldimethylpyrazin (Behr-Bregowski) 206.
Dianilidodinitrobenzol (Nietzki u. Schedler) 346.
Dianilidomalonsäureäthylester (Curtiss) 568.
Dianisaldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 898.
Dianisylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 113.
Diastase, chem. Beschaffenheit (Wróblewski) 1188. — Einw. auf Stärke (Ling u. Baker) 22; (Mittelmeier) 1010. — Unsicherheit d. Guajakrk. (Pawlewski) 230.
Diazoamidobenzaldehyd (Walther und Kausch) 940.
Diazoamidobenzol, Einwirkung v. $HgCl_2$ (Hantzsch und Perkin) 296. — labiles (Walther) 488.
Diazoamidobenzoltoluol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Diazoamidoverbindungen (Hantzsch und Perkin) 295. — isomere (Walther) 487.
Diazobenzaldehyd, Kuppelung (Walther u. Kausch) 940.
Diazobenzoebrombenzolsulfins. (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Diazobenzoësäure (Weida) 414. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Diazobenzoësäuren, Einw. auf Methylalkohol (Weida) 414.
Diazobenzoësäurenitrat (Weida) 414.
Diazobenzoëtoluolsulfinsäure (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Diazobenzolmonobromdiphenylharnstoff (Hantzsch u. Perkin) 295.
Diazobenzolmonochlordiphenylharnstoff (Hantzsch u. Perkin) 296.
Diazobenzolsäure (Bamberger) 103.
Diazobenzolsäuremethylester (Bamberger) 103.
Diazocyanide (Hantzsch u. Danziger) 1177.
Diazoderivate, Kuppelung mit Phenolen (Gassmann u. George) 588.
Diazofarbstoff auf Baumwolle, schwarzer, aus α_1-α_3-Naphtylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 965*.
Diazogruppen, Wanderung (Hantzsch und Perkin) 296.
Diazoisomeriefrage, Schlufswort (Blomstrand) 487.
Diazomethan, Einw. von Nitrosobenzol (v. Pechmann) 1139.
Diazonaphtalinsäure (Bamberger) 105.
Diazonitrobenzole, naphtalinsulfosaure, Darst. (Becker; Fabr. de Produits Chim.) 454*.
Diazoniumchlorid, Doppelsalz mit $HgCl_2$ (Hantzsch u. Perkin) 296.
Diazoniumchloride, bromierte, Umlagerung (Hantzsch) 1051. — halogenisierte (Hirsch) 102. — saure (Hantzsch) 102.
Diazoniumcyaniddoppelsalze (Hantzsch u. Danziger) 1177.
Diazoniumsalze, Einw. auf Acetessigester (Kjellin) 729.
Diazoniumsilbercyanide (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Diazosäuren (Bamberger) 103.
Diazoschwarz BHN (Reverdin) 449.
Diazotierung aromatischer Verbb., Einflufs der Methoxyle (Biginelli) 1147.
Diazotoluol, Einw. des Nitrats und Sulfats auf Methylalkohol (Chamberlain) 413.
Diazotoluolsäure (Bamberger) 104.
Diazotoluolsulfat, Einw. auf Methylalkohol (Bromwell) 415.

Diazoverbindungen für Druckfarben, haltbare, Darst. (Kinzlberger & Co.) 1016*. — Zers. (Chamberlain) 413; (Weida) 414; (Bromwell) 415.
Diazoxylolsulfonsäure, Einwrkg. gewisser Alkohole (Shober u. Kiefer) 294.
Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 899. — Konst. (Minunni) 901.
Dibenzalsuberon (Vorländer) 1017.
Dibenzalsuberontetrabromid (Vorländer 1017.
Dibenzenylazoxim (Beckmann u. Sandel) 587.
Dibenzenylhydrazidin (Pinner) 945.
Dibenzimidin (Pinner) 753.
Dibenzolsulfonisoamylamid (Solonina) 848.
Dibenzolsulfonisobutylamid (Solonina) 848.
Dibenzolsulfonmonomethylendiamid (Solonina) 849.
Dibenzolsulfonmonomethylennitrodiamid (Solonina) 849.
Dibenzoyläpfelsäure (Paal u. Haertel) 732.
Dibenzoylbarbaloïn (Léger) 525.
Dibenzoylbernsteinsäureester (Paal und Haertel) 731.
Dibenzoylester (Plöchl u. Mayer) 351.
Dibenzoylfumarsäureester (Paal u. Haertel) 732.
Dibenzoylmethan, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248. — tautomere Formen (Wislicenus) 261.
Dibenzoylmethylbutylendiamin (Etaix und Freundler) 799.
Dibenzoylphenylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Dibenzyldicarboxylglutarsäureester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Dibenzyldihydrotetrazin (Pinner u. Goebel) 756.
Dibenzylhydroxylamin mit Phenylisocyanat (Beckmann u. Schoenermark) 703.
Dibenzylisodihydrotetrazin (Pinner u. Goebel) 756.
Dibenzyltetrazin (Pinner u. Goebel) 756.
Dibenzyltriazol (Pinner u. Goebel) 755.
Dibenzylnitrosohydroxylamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Dibromacetonaphtol (Ullmann) 307.
Dibromäthylene, isomere (Gray) 257. 568.
Dibromäthylindolinon (Brunner) 1025.
Dibromakroleïnoxim (Hill u. Allen) 573.
Dibromakrylsäure (Hill u. Allen) 573.
Dibromallylalkohole (Lespieau) 181.
Dibrombenzoldiazocarbamid (Hantzsch u. Danziger) 1179.
Dibrombenzoldiazocarbons. (Hantzsch und Danziger) 1179.
Dibrombenzoldiazocyanid (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Dibrombenzolsyndiazocyanid (Hantzsch u. Danziger) 1179. 1180.
Dibrombernsteinsäurealdoxim (Hill u. Allen) 573.
Dibromcampher (Oddo) 761.
Dibromchlorbenzaldiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Dibromchlorbenzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 1053.
Dibromcytisin (Lammers) 555.
Dibromdiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Dibromdiazoniumchlorid (Hantzsch) 1052.
Dibromdiphenylkrotonsäure (Dunlap) 571.
Dibromdiphenylkrotonsäuremethyläther (Dunlap) 571.
Dibromdiphenylpropanon (Collet) 576.
Dibromfluoracetyl (Swarts) 1099.
Dibromfluoressigsäure (Swarts) 1099.
Dibromhexan (Welt) 180.
Dibromkresylmethylketon (Verley) 1171.
Dibrommaleïnsäureanhydrid (Torrey) 576.
Dibrommaleylbromid (Torrey) 576.
Dibrommalonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 735.
Dibrommethoxyzimmtsäureäthylester (Reychler) 29.
Dibrommethylcytisinhydrobromid (Lammers) 555.
Dibrommethylindolinon (Brunner) 1025.
Dibrompinoresinoldibromid (Bamberger u. Landsiedl) 975.
Dibrompropenol (Lespieau) 182.
Dibrompropenoxymethan (Lespieau) 182.
Dibrompropin (Lespieau) 182.
Dibrompseudocumenolbromid (Zincke) 941.
Dibromsitosterylacetat (Burián) 1029.
Dibromtoluidin (Hantzsch) 1052.
Dibromtoluoldiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Dibromtoluoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 103. 1052.
Dibutyrylmesitylen (Weil) 271.
Dicamphanazin, physiol. Wrkg. (Lo Monaco u. Oddo) 904.
Dicamphanhexanazin, physiol. Wrkg. (Lo Monaco u. Oddo) 904.
Dicarbonat, Ofen zum Trocknen u. Calcinieren (Soc. Anon. des Anciennes Salines) 1087*.
Dicarbonatkohlensäure, Best. (Lunge) 688.
Dicarboxyglutakonsäureester, Einw. von Hydroxylamin (Ruhemann) 20. 839.
Dicarboxylglutakonsäureäther (Claisen) 890.
Dicarboxylglutakonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861. — Additionsprod. mit Anilin (Guthzeit) 483. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Dicarboxylglutarsäureester, Dielekrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Dichloracetylanisol (Kunckell u. Johannsen) 348.
Dichloracetylphenetol (Kunckell u. Johannsen) 348.
Dichloradenin (Fischer) 1006.

Dichlorbenzaldehyd (Gnehm u. Bänziger) 203. 204.
Dichlorbenzaldehydhydrazon (Gnehm und Bänziger) 204.
Dichlorbenzaldoxim (Gnehm u. Bänziger) 204.
Dichlorbenzoldiazocyanide (Hantzsch und Danziger) 1179.
Dichlorbenzylidenamidophenetol (Gnehm u. Bänziger) 204.
Dichlorbenzylidenanilin (Gnehm u. Bänziger) 204.
Dichlorbenzylidenmethylamin (Gnehm und Bänziger) 204.
Dichlorbernsteinsäurealdoxim (Hill u. Allen) 574.
Dichlorbromdiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Dichlorchinolin (Edinger) 1143.
Dichlorcytisin (Lammers) 556.
Dichlordekan (Mabery) 258.
Dichlordiamidopyridin (Sell u. Dootson) 767.
Dichlordiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Dichlordibrombenzol (Wheeler u. Mac Farland) 88.
Dichlordiphenylkrotonsäure (Dunlap) 571.
Dichlordipyridinplatin (Werner u. Fassbender) 794.
Dichlorhypoxanthin (Fischer) 1005.
Dichlorisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 765.
Dichlorlupinid (Berend) 861.
Dichlormalonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 736.
Dichlormethylanisylketon (Kunckell u. Johannsen) 348.
Dichlormethylphenetyldiketon (Kunckell u. Johannsen) 348.
Dichlornaphtalin, Umwandlung durch Chorwasserstoff (Armstrong u. Wynne) 558.
Dichlornaphtalinsulfonsäure (Armstrong u. Wynne) 552. 558.
Dichlornaphtylphosphorsäure (Autenrieth) 1009.
Dichloroaquotriamminkobaltisalze (Werner) 794.
Dichloroaquotriamminkobaltnitrat (Joergensen) 330.
Dichloroaquotriamminkobaltsulfat (Joergensen) 330.
Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid (Werner) 796.
Dichlorodiaquodiamminkobaltidisalze (Werner) 796.
Dichloroxychinolin (Edinger) 1143.
Dichloroxypurin, Darst. (Böhringer und Söhne) 1167*.
Dichlorphenylphosphorsäure (Autenrieth) 1009.
Dichlorphenylphosphorsäureamid (Autenrieth) 1009.
Dichlorstyrol (Biltz) 575.
Dichlortoluol (Hantzsch) 1052.
Dichlortoluoldiazoniumbromid (Hantzsch) 1052.
Dichrosalze (Joergensen) 330.
Dicumenylhydrazidin (Colman) 758.
Dicuminaldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 898.
Didym (Dennis und Chamot) 1183.
Dielektrisches Verh. fl. Mischungen (Philip) 825.
Dielektrizitätskonstante, Messung (Drude) 245.
Dielektrizitätskonstanten v. in Eis gelösten oder suspendierten Metalloxyden bei d. Temperatur d. fl. Luft (Dewar und Fleming) 564. — gefrorener Elektrolyte (Dewar und Fleming) 565. — organ. Körper bei u. unter Temperatur der fl. Luft (Dewar und Fleming) 563. — bei tiefen Temperaturen (Abegg) 1067.
Diffusion, abnorme (Tammann) 10.
Difluorbromäthylen (Swarts) 1099.
Diformaldehydharnsäure (Weber, Pott u. Tollens) 1108.
Difurfuraldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 898.
Digitalisfrage (Kiliani) 764; (Keller) 979.
Digitoxin (Kiliani) 764.
Dihalogenide, Verh. gg. alkoholisches Kali (Welt) 180.
Diharnstoff (Pargotti) 569.
Dihydrazidine (Pinner) 752.
Dihydrocarvon, Isomerisation in Carvenon (Kondakoff u. Gorbunoff) 362.
Dihydrodiacetyllutidin (Scholtz) 1027.
Dihydrodiketopyrrolcarbonsäureester, substituierte, Synthese (Schiff u. Bertini) 660.
Dihydrofurfurolphenylhydrazon (Minunni) 898.
Dihydroharmalin (O. Fischer) 1185.
Dihydroisophorol (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Dihydroisophoron (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Dihydroisophoronoxim (Knoevenagel und Fischer) 702.
Dihydromethoxyphenyldimethyldicyanpyridin (Mohr) 947.
Dihydrooxyphenyldimethyldicyanpyridin (Mohr) 948.
Dihydrophenyldimethyldicyanpyridin (Mohr) 947.
Dihydrotetrazine (Pinner) 752.
Dihydrothiotoluidin (Tarugi) 771.
Dihydrotriazole (Pinner) 753.
Dihydroxylol (Knoevenagel u. Garvey) 701.
Diisoamyl (Mabery) 259.
Diisopropylphenyldihydrotetrazin (Colman) 758.
Diisopropylphenylmethylkyanidin (Flatow) 757.
Diisopropylphenyloxykyanidin (Flatow) 757.
Diisopropylphenyltetrazin (Colman) 758.

Diisopropylphenyltriazol (Colman) 758.
Dijodacetylen (Biltz) 179.
Dijodäthylen (Biltz) 179.
Dijodbenzolsyndiazocyanid (Hantzsch und Danziger) 1179.
Dijoddiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Dijodjodosochlorbenzoësäure (Kretzer) 745.
Dijodoform (Biltz) 180.
Dijodthiënylphenylmethan (Nahke) 845.
Diketohexahydrotetrazin (Purgotti) 264.
Diketohydrinden (v. Kostanecki) 120.
Diketopentamethylen (Dieckmann) 199.
Diketopentamethylendicarbonsäureester (Dieckmann) 199.
Diketopentamethylentricarbonsäureester, Derivv. (Wislicenus u. Schwanhäusser) 892.
Dikresolester (Rogoff) 276.
Dikresylphosphorsäureamid (Autenrieth) 1009.
Dimethoxybenzaldiphenylhydratetrazon (Minunni) 898.
Dimethoxybenzoësäureäthylester (Fritsch) 584.
Dimethoxyflavon (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethoxyfurfuroketocumaran (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethoxyketocumaran (Friedländer und Schnell) 855.
Dimethoxymethylendioxyflavon (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethoxy-oxy-phenacylchlorid (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethoxyphtalid (Fritsch) 585.
Dimethoxyphtalidcarbonsäure (Fritsch) 584.
Dimethoxyphtalidcarbonsäuremethylester (Fritsch) 584.
Dimethoxyphtalsäure (Fritsch) 585.
Dimethoxyphtalsäureanhydrid (Fritsch) 585.
Dimethoxytrichlormethylphtalid (Fritsch) 584.
Dimethylacetamid, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81. — Salze (Jatzunsky) 409.
Dimethyläpfelsäure, asymmetrische, Lakton (Baeyer u. Villiger) 732.
Dimethylamidoacetal (Stoermer u. Prall) 188.
Dimethylamidoacetaldehyd (Stoermer und Prall) 188.
Dimethylamidobenzonitril (Folin) 23.
Dimethylamidobenzoylbenzoësäure, Sulfos. (Haller u. Guyot) 300.
Dimethylamidophenol, Saccharein (Monnet u. Koetschet) 523.
Dimethylaminodioxypurin (Fischer) 738.
Dimethylaminooxychlorpurin (Fischer) 738.
Dimethylaminooxypurin (E. Fischer) 1110.
Dimethylbenzopyrogallol (Bartolotti) 664.
Dimethylbenzoylcarbinolacetat (Collet) 586.
Dimethylbernsteinsäure (Baeyer u. Villiger) 732.
Dimethylbutencarbonsäure (Francke) 291.
Dimethylchlorformamid, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81.
Dimethylchlorpyridin, Oxydationsprodd. (Aston u. Collie) 127.
Dimethylchrysin (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethylcumaron (Stoermer u. Schroeder) 857.
Dimethylcurcumin (Ciamician und Silber) 498.
Dimethylcyantricarballylsäureäthylester (Barthe) 521.
Dimethylcyklohexan (Markownikoff) 196; (Knoevenagel u. Garvey) 701.
Dimethylcyklohexanchlorid (Markownikoff) 196.
Dimethylcyklohexanol (Knoevenagel und Garvey) 700.
Dimethylcyklohexen (Knoevenagel u. Garvey) 701; (Knoevenagel u. Wedemeyer) 701.
Dimethylcyklohexenon (Knoevenagel und Schürenberg) 699.
Dimethyldekadion (Kramers) 265.
Dimethyldiacetylpyridin (Claisen) 838.
Dimethyldiamidotriphenylmethan (Kippenberg) 31.
Dimethyldicarboxylglutarsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Dimethyldichlorbrenzkatechin (Francke) 291.
Dimethyldichlorchinon (Francke) 291.
Dimethyldichlorhypoxanthin (Fischer) 1005.
Dimethyldiketotetrachlorhexenhydrat (Francke) 291.
Dimethyldioxychlorpurin (Fischer) 738.
Dimethyldioxypurin (Fischer) 751. 1109.
Dimethylendulcit (Weber und Tollens) 1106.
Dimethylenglucoheptonsäurelakton (Weber u. Tollens) 1107.
Dimethylennaphtenylhydrazin (Pinner und Salomon) 754.
Dimethylenrhamnit (Weber und Tollens) 1107.
Dimethylentolenylhydrazin (Pinner) 753.
Dimethylformamid, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81.
Dimethylfumarsäure (Kettner) 263.
Dimethylfurazon, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Dimethylfuryläthylenmilchsäureester (Daïn) 348.
Dimethylglutarsäure (Montemartini) 730; (Jakowleff u. Bjelzoff) 342.
Dimethylguanin (E. Fischer) 1110.
Dimethylharminjodid (O. Fischer) 1185.
Dimethylharnsäure (Fischer) 737.
Dimethylhexamethylen (Zelinsky) 268. 345.

Dimethylhexamethylenalkohol (Zelinsky) 344.
Dimethylhexamethylenjodid (Markownikoff) 196.
Dimethylhydrazin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81.
Dimethylhypoxanthin (Fischer) 1006. 1110.
Dimethylisoxazolon (Uhlenhuth) 40.
Dimethylketazin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Dimethylnitrobarbitursäure (Holleman) 266.
Dimethylnitrosooxyharnstoff (Hantzsch) 1053.
Dimethyloktandiol (Wallach) 122.
Dimethyloktylenglykol (Wallach) 122.
Dimethyloxäthylamin (Freund) 315.
Dimethyloxäthylamingoldsalz (Freund und Göbel) 317.
Dimethyloxyamins. Äthyl, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Dimethyloxazol, Reduktions- u. Oxydationsverss. (Oesterreich) 1028.
Dimethyloxazolidin (Oesterreich) 1028.
Dimethyloxazolidylphenylharnstoff (Oesterreich) 1028.
Dimethyloxazolidylphenylthioharnstoff (Oesterreich) 1028.
Dimethyloxychlorpurin (E. Fischer) 1109.
Dimethyloxydichlorpurin (Fischer) 750; (Fischer u. Asch) 1003.
Dimethyloxythioharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1002.
Dimethyloxytriazin (Ostrogovich) 897.
Dimethylpentamethylen (Markownikoff) 196; (Zelinsky) 344.
Dimethylphenetylsäure (Guerbet) 411.
Dimethylphenylheptanonsäure (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Dimethylphenylhydroresorcin (Vorländer) 1018.
Dimethylphenylhydroresorcylsäure (Vorländer) 1018.
Dimethylphloroacetophenon (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethylphloroacetophenonchlorid (Friedländer u. Schnell) 855.
Dimethylphtalanilid (Rogon) 275.
Dimethylpinoresinol (Bamberger u. Landsiedl) 975.
Dimethylpinoresinotannol (Bamberger und Landsiedl) 976.
Dimethylpiperazin (Feist) 759.
Dimethylpiperazin-bis-dithiocarbamat (Feist) 759.
Dimethylpiperazinnitrat (Feist) 759.
Dimethylpropionyltetin, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042.
Dimethylpyrrol, Einw. von Zinkstaub und Essigs. (Zanetti u. Cimatti) 345.
Dimethylpyrroldicarbonsäureester (Paal u. Haertel) 731.
Dimethyltetin, elektrische Leitfähigkeit (Carrara u. Rossi) 1042.
Dimethyltetrachlorketopenten (Francke) 291.
Dimethyltetramethylenketon, Synthese (Jakowleff u. Bjelzoff) 342.
Dimethyltrichlorbutincarbonsäure (Francke) 291.
Dimethylvinyldiacetonalkamoniumjodid (Harries) 582.
Dinaphtenylhydrazidin (Pinner u. Salomon) 754.
Dinaphtochinonoxyd (Wichelhaus) 1026. — Dioxim (Wichelhaus) 1026.
Dinaphtylcarbaminchlorid (Erdmann und Huth) 707.
Dinaphtyldihydrotetrazin (Pinner u. Salomon) 755.
Dinaphtyldihydrotriazol (Pinner u. Salomon) 755.
Dinaphtylphosphorsäure (Autenrieth) 1009.
Dinaphtylphosphorsäureamid (Autenrieth) 1009.
Dinaphtylsulfonaceton (Troeger u. Bolm) 125.
Dinaphtylsulfonacetoxim (Troeger und Bolm) 126.
Dinaphtyltetrazin (Pinner u. Salomon) 755.
Dinaphtyltriazol (Pinner u. Salomon) 755.
Dinatriumacetylen, thermische Unters. (Matignon) 19.
Dinitroacetaminophenoxylessigsäure (Howard) 852.
Dinitroäthan (Henry) 338.
Dinitroäthylindolinon (Brunner) 1025.
Dinitranilin (Bamberger) 104.
Dinitrobenzaldiphenylhydrotetrazon (Minunni) 898.
Dinitrobenzenylhydrazidin (Pinner) 975.
Dinitrobenzylamin (Birk u. Lehrmann) 277.
Dinitrodiazoamidobenzol (Hantzsch und Perkin) 296.
Dinitrodibenzhydroxamsäure (Holleman) 486.
Dinitrodichlorbenzol (Nietzki u. Schedler) 346.
Dinitrodinitrosonaphtal (Nietzki u. Knapp) 124.
Dinitrodiphenylpyridine (Paal u. Demeler) 310.
Dinitroguajakol (Bamberger u. Landsiedl) 975; (Rupe) 1142.
Dinitromesitylessigsäure (Meyer u. Molz) 202.
Dinitromethylanilin (Bamberger) 104.
Dinitromethyltoluidin (Bamberger) 104.
Dinitrooxymethylcumarin (Biginelli) 1147.
Dinitrophenyldiacetylmethan (Muttelet) 799.
Dinitrophenyldihydrotetrazin (Pinner) 975.
Dinitrophenylendiamin (Nietzki u. Schedler) 346.
Dinitrophenyltriazol (Pinner) 975.
Dinitrosodimethylpiperazin (Feist) 759.

Dinitrotoluidin (Bamberger) 104.
Dinitroveratrol (Mouren) 421.
Diönanthylmesitylen (Weil) 271.
Dioscorin (Schütte) 130.
Dioxalessigestercarbamid (Müller) 478.
Dioxalessigesterguanidin (Müller) 478.
Dioxyaceton, Oxim (Piloty u. Ruff) 334.
Dioxyacetonoxim (Piloty u. Ruff) 335.
Dioxybenzalcumaron (v. Kostanecki) 120.
Dioxybenzalindandion (v. Kostanecki) 119.
Dioxybenzalindandionmethylenäther (von Kostanecki) 120.
Dioxybenzalindandionmonomethyläther (v. Kostanecki) 120.
Dioxybenzyldihydrotetrazin (Pinner und Goebel) 756.
Dioxychinolin-ana-sulfosäure (Claus u. Baumann) 492.
Dioxychlorpurin (Fischer) 1006.
Dioxyflavon (Friedländer u. Neudörfer) 119.
Dioxyisopropylamid (Piloty u. Ruff) 335.
Dioxynaphtalin, Derivv. (Nietzki u. Knapp) 124.
Dioxynaphtoflavon (Ullmann) 307.
Dioxynaphtoflavonmethylenäther (Ullmann) 308.
Dioxyphenylcumarin (Bruni) 488.
Dioxypurin (Fischer u. Ach) 1004.
Dioxysebacinsäure (Baeyer) 729.
Dioxytetrazotsäuren (Lossen) 948. 1020. 1022.
Dioxythiazin (Vidal) 748.
Dioxyzimmtsäure (Kunz-Krause) 351.
Dipenten, Darst. (Ginsberg) 417.
Diphenanthrylamin (Japp u. Findlay) 1074.
Diphenolester (Rogoff) 276.
Diphenyl, Einw. v. Äthyloxalylchlorid in Ggw. v. $AlCl_3$ (Rousset) 799.
Diphenylacetessigester (Volhard) 33. — Oxim (Volhard) 34.
Diphenylacethydrazidin (Pinner u. Goebel) 755.
Diphenyläthylmethylketon (Henderson u. Parker) 118. 488.
Diphenylamin, Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 885.
Diphenylanthran (Haller u. Guyot) 548. — Darst. (Haller u. Guyot) 973.
Diphenylbromallylendibromid (Dunlap) 571.
Diphenylcarbaminsäurechlorid (Erdmann u. Huth) 706.
Diphenylcyanvinylamin (Walther u. Schickler) 115.
Diphenylcyanvinylmethylamin (Walther u. Schickler) 115.
Diphenyldiamidobenzylsulfid (Kippenberg) 31.
Diphenyldiazoxol (Pinner) 944.
Diphenyldichlordibromäthan (Biltz) 575.
Diphenyldihydrotetrazin (Pinner) 945.
Diphenyldihydrotriazol (Pinner) 753. 946.
Diphenylendisulfid, isomeres (Genvresse) 299.
Diphenylenindol (Japp u. Findlay) 1074.
Diphenylenisodisulfon (Genvresse) 299.
Diphenylglyoxazol (Causse) 111.
Diphenylglyoxylsäure (Rousset) 799.
Diphenylglyoxylsäureäthylester (Rousset) 799.
Diphenylhydrazinaldehydat (Fischer) 112.
Diphenyliminophenyltetrahydrochinazolin (Mac Coy) 412.
Diphenylindon, Darst. (Meyer u. Weil) 118.
Diphenylisodihydrotetrazin (Pinner) 945.
Diphenylisoxazol (Wislicenus) 261.
Diphenylisoxazolonimid (Walther u. Schickler) 114.
Diphenylmethan (Verley) 1173. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Diphenyloktandion (Harries u. Hübner) 577.
Diphenyloxäthylaminbasen, Bildung aus Benzaldehyd u. Glykokoll. (Erlenmeyer jr.) 298. — salzsaure Salze (Erlenmeyer jr.) 298.
Diphenyloxazol (Causse) 111.
Diphenylphosphorsäure (Autenrieth) 1009.
Diphenylpiperidin (Paal u. Demeler) 310.
Diphenylpyridin (Paal u. Demeler) 310.
Diphenylpyrroldicarbonsäureester (Paal u. Haertel) 732.
Diphenyltertiärbutylpyrazol (Vorländer u. Kalkow) 1020.
Diphenyltetrachloräthan (Biltz) 575.
Diphenyltetramidobenzol (Nietzki u. Schedler) 347.
Diphenyltetrazin (Pinner) 946.
Diphenyltetrazolin (Bamberger) 113.
Diphenyltriazin (Lossen u. Statius) 1022.
Diphenyltriazol (Pinner) 945. — (Lossen u. Statius) 1022.
Diphenylurazin (Purgotti) 264.
Dipikolinsäure (Paal u. Demeler) 310.
Dipropionylmesitylen (Weil) 271.
Dipropylamidoacetal (Stoermer und Prall) 188.
Dipropylamidoacetaldehyd (Stoermer und Prall) 188.
Dipropylketon (Jakowleff u. Bjelzoff) 342. — Dielekrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Dipseudocumylharnstoff (Cazeneuve und Moreau) 113.
Disazofarbstoff aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1165*. 1166*. — aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfos., Darst. (Aktienges. für Anilinfabr.) 1128*. — aus Amidonaphtolsulfos, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 966*. — Baumwolle direkt färbende, Darst. (Farbenfabriken) 688*. — neue sekundäre, Darst. (Farbenfabriken) 965*. — primäre, unter Verw. der Amidobenzylsulfoss. (Kalle & Co.) 1128*. — schwarze primäre, aus $\alpha_1\alpha_4$-(1 : 8)-Oxynaphtylaminmonosulfos., Darst. (Bad. Anilin u. Sodaf.) 159*. — sekundäre, mit Naphtylendi-

aminsulfons. in Mittelstellung, Darst. (Kalle & Co.) 688*.
Dispersion verd. Salzlsgg. (Dijken) 868.
Dissociation, elektrolytische (Crompton) 87. 562. — hydrolytische (Ley) 1045.
Dissociationsspektren geschmolzener Salze (de Gramont) 788.
Dissociationswärme d. Elementarmolekūle (Vaubel) 467.
Dithiënyläthylene (Nahke) 845.
Dithiënyläthylmethylketon (Nahke) 845.
Dithiënyldibromäthan (Nahke) 845.
Dithiënyldichloräthan (Nahke) 845.
Dithiënylheptan (Nahke) 845.
Dithiënylmonobromäthan (Nahke) 845.
Dithiënylmonochloräthan (Nahke) 845.
Dithiënylmonochloräthylen (Nahke) 845.
Dithiënylphenylmethan, Nitro- u. Amidoderivv. (Nahke) 844.
Dithiënylpropan (Nahke) 845.
Dithiënyltolylmethan (Nahke) 845.
Ditolylcarbaminchlorid (Erdmann u. Huth) 707.
Ditolyldihydrotriazol (Pinner) 974.
Ditriazolverbindungen aus Cyanphenylhydrazin u. Cyanhydrazin (Rinman) 112.
Ditribromnitranilin (Claus u. Wallbaum) 705.
Divalerylmesitylen (Weil) 271.
Divaricatsäure (Zopf) 955.
Dividivi (Perkin) 1047.
Dixylylharnstoff (Cazeneuve u. Moreau) 118.
Dodekan (Mabery) 258.
Doppeloxyde, krystallisierte (Dufau) 938.
Doppel-Ponceau 3 R (Reverdin) 448.
Dotterkäse (Leuchs) 558*.
Drainagewässer, Zus. (Dehérain) 628.
Drehungsvermögen d. aktieven isomeren Körper (Guye u. Guerchgorine) 690. — aktiver Lsgg. (Příbram u. Glücksmann) 618. 998.
Drei-Kammer-Schachtofen (Gasch) 923*.
Drogen, Wertbest. (Ellenberger) 59.
Drusenmineralien d. Striegauer Granites (Schwantke) 629.
Düngemittel, Best. d. N (Devarda) 64.
Dufrenoysit (Baumhauer) 1115.
Duftstofflösungen, hochkonzentrierte (Ulmer Reisstärke-Fabrik) 559*.
Dulcin (Ruggeri) 915.
Durol im amerik. Petroleum (Mabery) 258.
Durolcarbonsäure (Meyer u. Molz) 202.
Durolcarbonsäureamid (Meyer u. Molz) 203.
Dynamitmanufaktur (Barton) 450.

Ecgonin, Löslichkeit (de Coninck) 182.
Edestin (Osborne) 594.
Edingtonit v. Bölet (Lindström) 602.
Eigelb, konserviertes, Analyse (Jean) 1060.
Eikosimalons. (Fileti) 1101.
Eindampfen feuergefährlicher Fll. (v. d. Linde) 722.
Eisen, Arsenverbb. (Rammelsberg) 725. — Assimilation (Häusermann) 1082. — Best. verschiedener Elemente (Carnot u. Gontal) 504; in d. Mineralphosphaten (Lindet) 642; nach d. Permanganatmethode (Cady u. Rüdiger) 642; — d. P (Schneider) 385; d. Phosphors (Ohly) 1058; des Schwefels (Campredon; Schulte) 383; d. S (Meade) 634. — Einfl. d. Phosphors auf d. Kaltbruch (v. Jüptner) 439. — gasvolumetrische Best. d. Kohlenstoffs (Donath u. Ehrenhofer) 61. — gediegenes in d. Kohlenlagern v. Missouri (Allen) 673. — kolorimetrische Best. im W. (König) 712. — mafsanalyt. Best. in salzs. Lsg. durch Chamäleon (Hauffe) 1159. — Rk. mit Ferrichlorid (Spring) 998. — Resorption (Gaule) 670. — Rösten unter schützend. Ölfarbendecke (Simon) 889. — Thermochemie (Campbell und Thompson) 888. — Trennung (Cushman) 484. — Trennung v. Chrom mit Alkaliacetaten (Brearley) 983. — Trennung v. Kupfer u. Al (Brearley) 1158. — Trennung v. Nickel (Brearley) 581; (Pinerùa) 684. — Tennung von Zn (Brearley) 1159. — Zustand d. fremden Elemente (Carnot u. Gontal) 516. 537.
Eisenalaun, Reduktionsgeschwindigkeit d. Zucker (Long) 894.
Eisenbakterien (Miyoshi) 1014.
Eisenerze, Best. d. Phosphors (Ohly) 1058. — Best. d. Reduzierbarkeit (Wiborgh) 920. — Best. d. unlöslichen Phosphors (Mixer u. Dubois) 685. — Retortenofen zum Reduzieren (Amoyl) 400*.
Eisenhydroxyd, Fällung (Hall) 253.
Eisenkies, Zers. (Caldecott) 58.
Eisenoxyd, Best. in Phosphaten (Blattner) 71. — Best. in d. Phosphaten (Blattner u. Brasseur) 642. — Trennung v. Thonerde mit Natriumsuperoxyd (Glaser) 715.
Eisenschwamm, direkte Erzeugung a. Eisenerzen (Servais u. Gredt) 400*. — Einführen in ein Eisenbad (Servais u. Gredt) 400*.
Eisensomatose (Eichengrün) 977.
Eiserzeugung (Tellier) 1084*.
Eisessig, Molekulargröfse (Beckmann) 83.
Eiskrystalle, kugelrunde (Rinne) 380.
Eiweifs, Einw. d. Halogene (Hopkins) 902. — im Harn, neues Reagens (Bourceau) 435. — als Reservestoff (Suzuki) 865. — Spaltungsprodukte bei d. Verdauung (Fränkel) 866.
Eiweifsartige Körper, Best. (Allen und Searle) 1168.
Eiweifskörper, Einw. v. Jod (Lépinois) 208. — jod- u. bromhaltige, Darst. (Röhmann u. Liebrecht) 968*. — Jodderivv. (Liebrecht) 901. — d. Kuhmilch (Storch) 208. — d. untergärigen Bierhefe (Will) 869. 1009. 1010.

Eiweifsprobe, Urattrübung (Husche) 280.
Eiweifsstoffe, Zers. (Schulze) 773.
Eiweifssubstanzen, Gewinnung aus animalischen oder vegetabilischen Körpern (Finkler) 1015*.
Elastin, Zers. durch anaerobe Mikroorganismen (Zoja) 366.
Elektrische Effluvien, Synthese organ. Substanzen (de Hemptinne) 1044.
Elektrische Sammler, Bindung d. wirksamen Masse (Linde) 823*. — Elektrode (Schneider) 823*. — Elektrodenplatten (Boese) 823*; (Monterde, Chavant und George) 823*.
Elektrische, Schwingungen, chem. Wrkg. (de Hemptinne) 513.
Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminiumelektroden (Pollak) 606*. — Sammler mit Braunstein-Kohleelektrode (Heil) 823*.
Elektrizität direkt aus Kohle 785. — Erzeugung unmittelbar aus Kohle (Jacques) 606*.
Elektrizitätszähler für Elektrolyse (Danneel) 873.
Elektrochemie, Bedeutung d. Ionenrkk. (Küster) 690. — Beziehungen z. organ. Chemie (Elbs) 561.
Elektrode mit einer mehrteiligen Stromzuleitungskappe (Secrétan) 823*.
Elektroden, Depolarisationsgeschwindigkeit (Abegg) 1067.
Elektrogravüre (Langbein) 816.
Elektrolyse, Anw. auf die organ. Chemie (Gourwitsch) 8. — von Gemischen (Schrader) 7. — v. Kupfersulfatlsg. Kathodenvorgang (Ullmann) 166. — quantitative, v. Schwermetallen (Wolman) 218. — in Rohrzuckerfabriken (Schollmeyer) 441. — v. Salzlsgg. (Hulin) 438. — im Schmelzflufs, Elektrodenanordnung (Dronier) 606*. — Verfahren u. Vorrichtung (Poore) 606*.
Elektrometer, Anw. als Indikator beim Titrieren (Böttger) 1155.
Elektromotorische Kraft (Bucherer) 12.
Elektrosynthese (Mixter) 408. — (v. Miller) 796.
Element, galvanisches, nach Clarke (Callendar u. Barnes) 1065. — mit regenerierbarer positiver Elektrode (Rothmund, v. Burgwall u. Ofenschüssl) 823*. — neues, im Gufseisen (Boucher) 723.
Elementaranalyse auf nassem Wege (Phelps) 1199. — Vereinfachung (Dennstedt) 381.
Elemente, neue (Chruschtschoff) 329. — seltene, weite Verbreitung (Hartley und Ramage) 98.
Elephantenknochen, fossiler, aus d. Tertiärzeit (Van Bemmelen) 802.
Ellagengerbsäure (Perkin) 1407.
Ellagsäure (Perkin) 1047.
Emaille auf Ziegelsteinen, Thonwaren, Metallgegenständen u. dergl. (Askenasy) 156*.
Emaillierverfahren (Cochran) 453*.
Emmenthaler Käse, Erreger d. Reifung (v. Freudenreich) 137. 622.
Emulsin in d. Samen gewisser Pomaceen (Lutz) 1054.
Energetik (Gruner) 693.
Enzym, neues hydrolytisches (Effront) 477.
Enzyme (v. Moraczewsky) 1187.
Epidibromhydrine (Lespieau) 180.
Epidibromhydrinphenylhydrazon (Lespieau) 181.
Erbsen, Zus. (Balland) 499.
Erdalkalipyrumukate, Zers. durch Wärme (Freundler) 268.
Erden vom oberen Congo (Carpiaux) 1080.
Erdnufsöl, Farbrk. (Van Emgelen) 225.
Erdöl, chemisches Verh. (Zaloziecki) 1123. — Entstehung (Engler) 1046. — Reinigung (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1126*.
Erdölbildung, Theorie (Holde) 962.
Erdöle, Reinigung (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 653*.
Ergotin (Thoms) 51.
Ernährung mit Caseïnpräparaten (Brandenburg) 866.
Erstarrungsgeschwindigkeit (Tammann) 249. 827.
Eruptivgesteine, Ausscheidungsfolge der Mineralien (Brauns) 1111. — Entstehung (Oetling) 1194.
Erythrinsäure (Zopf) 954.
Erythrodextrine (Lintner) 841.
Erze, Waschen und Laugen (Ladd u. Chittenden) 452*.
Eselsmilch (Schlossmann) 366.
Eserin (Herzig u. Meyer) 767.
Essigbakterien (Henneberg) 49; (Zeidler) 871.
Essigester, Brechungsindex u. d. (Brühl) 83.
Essigsäure, Acidität (Degener) 986. — Darst. (v. d. Linde) 509*. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. — Einw. v. Glycerin (Geitel) 474. — Elektrolyse (Petersen) 518.
Essigsäureäthylesterbenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Essigsäurebakterien, Physiologie u. Morphologie (Seifert) 622. 870.
Essigsäurecerylester (Henriques) 188.
Essigsäuremethylesterbenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Ester, Best. in Alkoholen (Barbet u. Jandrier) 233. — Hagemann'sche, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248. — der monosubstituierten Benzoës., Verseifungszahl (Kellas) 1070.
Esterifizierung, Geschwindigkeit (Zaitschek) 832.

Estersäuren, Bildung aus Säureanhydriden (Wegscheider) 729.
Eucaïn B. (Vinci) 597.
Eugenol (Power u. Kleber) 42; (Henriques) 447; (Erdmann) 951. — Derivv. (Pond u. Beers) 1182.
Eugenolester (Rogoff) 275. 276; (Rogow) 482.
Evernsäure (Zopf) 955.
Exkremente, siehe: Kot, Faeces. — mikroskopische Unters. (Van Ledden-Hulsebosch) 815.
Explosive Gemische (Angeli) 1097.
Extraktgerben, Beschleunigung (Mitscherlich) 927*.
Extraktionsapparat (Diepolder) 458; (Goeckel) 1169.
Extraktstoffe, N-freie, der Futtermittel (Tollens) 1190.
Extractum Secalis cornuti (Thoms) 51.

Faeces, siehe: Exkremente, Kot. — menschliche, Bakterien nach Aufnahme vegetabilischer u. gemischter Nahrung (Hammerl) 669.
Fäkalienverbrennungsofen (Arnheim) 454*.
Fälschungen in Belgien (Petermann) 783. — in Deutschland (Fischer) 782. — in England (Cassal) 143. — in Frankreich (Etievant) 144. 906. — in Holland (Van Hamel Roos u. Harmens) 784; (Lam) 907. — in der Schweiz (Schaffer) 908. — in Ungarn (Petermann) 908. — in d. Ver. Staaten (Worcester) 143. — verschiedener Art 784.
Färben, Maschine (Schmidt) 1127*. — Theorie (Bentz u. Farrell) 447.
Färberei, Theorie (Vignon) 651. 992.
Färbungstheorie (Vignon) 651. 992.
Fäulniswidrige Kraft einiger Substanzen (Bokorny) 136. 369.
Farbbase, $C_{23}H_{24}ON_2Cl_2$ (Gnehm u. Bänziger) 204.
Farbenhautbelag (Müller) 1127*.
Farbstoff, blauvioletter, Darst. aus Dinitronaphtalin (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 687*. — brauner, aus Dinitronaphtalin, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafab.) 687*. — braunroter, Darst. aus Diphenylendisulfid (Genvresse u. Soc. Chim. des Usines) 511*. — aus Methylal u. Methylphenylhydrazin, Darst. (Goldschmidt) 687*. — roter, $C_{14}H_{10}O_5$ (Nencki u. Stoehr) 480. roter, der Weine (Rosenstiehl) 76. — tartrazinartiger, aus Phenoxylessigsäurehydrazin (Howard) 851. — violettschwarzer bis schwarzer, aus einem Gemisch v. Dinitronaphtalin, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 687*.
Farbstoffe, alkali-, walk- und lichtechte, Darst. auf der Wollfaser (Farbwerke) 511*. — blaue beizenfärbende, aus Dinitroanthrachinon, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 965.* — vom Chlorbenzaldehyd (Gnehm u. Bänziger) 205. — aus Dinitroanthrachinon. wasserlösliche, blaue beizenfärbende, Darst. (Bad. Anilin- und Sodaf.) 966*. — gelbe, Darst. (Wichelhaus) 160*. — der Malachitgrünreihe, Darst. mittels Benzaldehyd-2,5-disulfos. (Geigy & Co.) 159*. — d. Malachitgrünreihe, Darst. mittels as-m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd (Geigy & Co.) 510*. — der Malachitreihe, grüne, alkaliechte, Darst. (Geigy & Co.) 1128*. — natürliche, Umwandlung in neue Verbb. mittels Alkalisulfiten (Dollfus u. Ganser) 160*. — neue substantive schwefelhaltige (Vidal) 747. — neuere (Reverdin) 1122. — neuere, in ihrer Anw. in d. Färberei (Reverdin) 448. — substantive schwarze, Darst. (Vidal) 160*.
Falsausbrenner (Hagenmüller) 653*.
Fayenceimitationen, Darst. auf emailliertem Eisenblech (Schweizer & Sne.) 1086*.
Federkiele, Darst. (Heisler) 927*.
Fehling'sche Lsg. (Jovitschitsch) 1163.
Feinsilberprobe (Knorr) 1161.
Feldspäte, Best. in Dünnschliffen (Michel-Levy) 675.
Felle, Behandlung (Diehl) 535*.
Fenchol, siehe: Rechtsfenchol.
Fenchon, Oxydation (Gardner u. Cockburn) 301.
Fergusonitmetalle (Delafontaine) 98.
Ferment, Darst. aus der Schilddrüse (Notkin) 157*.
Ferrichlorid, Hydrolyse (Spring) 997. 1136.
Ferricyankalium, Best. (Tarugi und Nicchiotti) 733. — Rk. (Spring) 998.
Ferrite (Dufau) 983.
Ferroalkalicyanide, Darst. (Moïse) 156*.
Ferrocyanäthyl, Molekulargew. (Buchböck) 195.
Ferrocyankalium, Titration (Kistjakowsky) 643.
Ferrosilicium, technisches (Donath und Haissig) 717.
Ferrosulfate, gemischte (Scott) 99.
Fett, Best. in der Milch (Devarda) 151; in tierischen Substanzen (Bogdanow) 918. — Bildg. aus Eiweifs (Pflüger) 780; Bildg. aus Eiweifs bei d. Katze (Cremer) 780.
Fette, Analyse (Lewkowitsch) 395; (Hefelmann) 436. — Einw. v. Brom, Temperaturerhöhung (Bromwell u. Meyer) 914. — fremde, Nachw. in Schmalz u. Butter (Cochran) 1161. — nitrierte, Reduktion (Lidoff) 445. 719. — Ranzigwerden (Mjoën) 526. — Reinheitsgrad (Holde) 1122. — Spaltung im Verdauungskanal (Harley) 44.
Fettextraktionsapparate, mechanische Anordnung (Volckening) 991.

Fetterxtraktor (Hall) 657.
Fettsäuren, Diffusion (Zaloziecki) 691. 789.
— Trennung (Crossley) 151.
Feuchtigkeit, Absorption durch zerfließliche Substanzen (Hake) 587.
Fibrin, Zers. durch Streptokokken (Emmerling) 1012.
Fibrolithgestein (Judd) 379.
Filter mit Luftabschluß (Fowler) 1083*.
— sich selbst reinigendes (Wilson) 824*.
Filteranlagen (Kurth) 898*.
Filterflächen, Reinigen (Philippe) 821*.
Filterflaschen (Wahl) 4.
Filtertrommel (Solvey & Co.) 605*.
Filtrationseffekt, Vervollkommnung (Kabrhel) 209.
Filtrierheber (Knorr) 1092.
Filtriermaschine (Birch) 824*.
Filtrierpapier, Rk. (Magnier de la Socace) 909.
Firnblau (Gnehm u. Bänziger) 205.
Firnis, schnell trocknender (The Petroleum etc.) 512*.
Firnisse (Weger) 445. 650. 719.
Fischbehälter (v. Stieglitz) 1167*.
Fischbeinartige Substanz, Darstellung aus Knochen (Hunkemöller) 512*.
Fische, Entschuppen in rotierenden Trommeln (Plath) 924*. — gekochte, Zus. (Williams) 143.
Flamme (Teclu) 930.
Flammen, Ursache d. Leuchtens (Irwin) 8.
Flavon (Friedländer u. Neudörfer) 119.
Flavonderivate (Friedländer und Schnell) 854.
Flechtenchrysophansäure (Zopf) 955.
Flechtenstoffe (Hesse) 771; (Zopf) 953.
Fleisch, Ausscheidung in d. menschlichen Exkrementen (Kermauner) 668. — Einpökeln (Down) 924*. — Gefrierenlassen (Brittin u. Glaß) 924*.
Fleischextrakt, Analyse (Allen u. Searle) 1164. — Untersuchungsmethoden (Grünhut) 141.
Fleischextrakte, Zus. (Bruylants) 140; (Denaeyer) 1034.
Fleischwaren, Konservierungsmethoden u. Färbung (Popp) 905.
Fliegenfleisch, Drehungs- u. Reduktionsverm. (Landolph) 1154.
Flüsse, Selbstreinigung (Marx) 426.
Flüssigkeit, Reinigen (Ebeling) 398*.
Flüssigkeiten, App. zum Erhitzen, Verdampfen u. Konzentrieren (Hugill, Oraton u. Colley) 821*. — in antiken Gefäßen (Berthelot) 20. — Kinetik (Traube) 248. — überkaltete, Löslichkeit (Bruner) 515.
Fluor, Atomrefraktionsindex (Swarts) 1042.
— Ausdehnungskoeffizient (Sperber) 323.
— Verflüssigung (Moissan u. Dewar) 92. 995.
Fluorbromderivv. mit C_2 (Swarts) 1098.
Fluoresceïn, Anw. zum Nachweis v. Spuren Brom (Baubigny) 1157.
Fluoreszenz, Beziehungen zur chem. Konst. (Meyer) 930.
Flußeisen, Kohlung (Stobrawa) 879*.
Formagen (Weller) 709.
Formaldehyd, Best. (Strüver) 532. — Best. kleiner Mengen (Nicloux) 916. — chem. u. physiol. Wrkgg. (Benedicenti) 620. — — zur Desinfektion größerer Räume (Aronson) 425. — Einw. auf Amarin (Delépine) 971. — Einw. v. Kali (Delépine) 341. 969. — Erzeugung für Desinfektionszwecke (Soc. anonyme etc.) 455*. — Kondensationsprod. mit Tannin (Merck) 1063*. — Kondensationsprodd. (Loew) 733. — Kondensationsprodd., Richtigstellung (Fischer; Tollens) 613. — Thermochemie (Delépine) 341. 969. — Verhütung der Polymerisation (Soc. Chim. des Usines) 157*.
Formaldehydlösungen, käufl. (Davis) 342.
Formalin (Strüver) 532.
Formalindesinfektionsapparate (Chem. Fab. auf Aktien) 723.
Formanilid (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586.
— Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Formylphenylessigester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Formylphenylhydrazid (Brunner) 1025.
Formylphenylhydrazin (Bamberger) 113.
Fourniere, künstl. (Köster & Fesenmeyer) 512*.
Frame-Food-Extrakt (Frischmuth) 1033.
Frauenmilch (Stoklasa) 777. — Best. des Caseïns (Mercier) 504. — künst. (Dresdener Molkerei) 924*.
Fruchtsäfte, Beurteilung (Hefelmann) 228; (Rassmann) 391.
Fruchtsirupe, Beurteilung (Hefelmann) 228; (Rassmann) 391.
Früchte, Reifen (Gerber) 43.
Fruktose, Einw. v. W. (de Bruyn u. van Ekenstein) 1175.
Fuchsin, Darst. mittels Amidobenzylalkohol (Kalle u. Co.) 967*.
Furalindandion (v. Kostanecki und Laczkowski) 854.
Furfuralbenzylphenylhydrazin (Minunni) 899.
Furfuralmethylisoxazolon (Schiff u. Betti) 200.
Furfuran, Darst. (Freundler) 25. 269.
Furfurimidoäther, Derivv. (Pinner) 974.
Furfurobenzidin (Ehrhardt) 734; (Schiff) 1008.
Furfurodianisidin (Ehrhardt) 734.
Furfurol, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. v. Zink u. Bromisobutters. (Daïn) 348.
Furfurophenetidin (Ehrhardt) 734.
Furfurophenylazoxim (Ehrhardt) 735.
Furfurotolidin (Ehrhardt) 734.

Furylimidoäthyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Fusel, Best. (Jürgens) 149. 150.
Futtermittel, N-freie Bestandteile (Tollens) 1190.
Futterrüben, Nährwert (Gay) 961. — Zus. d. Samen (Devarda) 1029.
Futterstoffe, pflanzliche, Unters. (Sjollema) 916. — Selbstentzündung (Hoffmann) 960.

Gabbros v. Arolla (Brun) 380.
Gärung, alkoholische, Änderung d. Volums d. Fl. (Kosutany) 1010. — alkoholische, mit Entwicklung aromatischer Prinzipien (Jacquenin) 501. — alkoholische, ohne Hefezellen (Buchner) 46. — elektive, d. Invertzuckers (Bornträger) 991. — des frischen Grases (Emmerling) 1012.
Gärungen in aus festen Teilchen zusammengesetzten Medien (Schloesing Sohn) 501.
Gärungserscheinungen (Stavenhagen) 1188.
Gärungsmilchsäure, Darst. (Gadamer) 937.
Galaktose, Umwandlung (de Bruyn u. van Ekenstein) 1178.
Galipen (Beckurts u. Tröger) 951.
Galipenalkohol (Beckurts u. Tröger) 951.
Galpendihydrobromid (Beckurts u. Tröger) 951.
Galipendihydrochlorid (Beckurts u. Tröger) 951.
Gallacetophenon (Löwy) 207.
Galläpfel (Perkin) 1047.
Gallenfarbstoff, Spaltungsprod. (Küster) 903.
Gallenfarbstoffe, Nachw. (Lépinois) 1162. — neue (Dastre u. Floresco) 1055.
Gallerte, chem. Vorgänge (Liesegang) 884.
Gallussäure im Olivenöl (Canzoneri) 782.
Gallussäureanhydrid, Benzoylverb., Darst. (Farbenfabriken) 509*.
Galtose (de Bruyn u. van Ekenstein) 1105. 1178.
Galvanische Zellen, innerer Widerstand (Haagne) 81.
Galvanoplastische Formen, Darst. (Rauscher) 399*.
Gambirkatechu (Perkin) 1047.
Gambirkatechurot (Dieterich) 50.
Gambirfluorescin (Dieterich) 50.
Gasanalyse, App. (Smith u. Towers) 217.
Gasanalytische App. (Bleier) 161.
Gasbereitung aus Leichtpetrolen (Bartolotti) 1089.
Gase, Absorption (Theisen) 822*. — App. zur industriellen Unters. (Vignon) 161. 881. — Best. des Brennwertes (Fischer) 1169. — Einw. elektrischer Entladungen (Bonna, Le Royer und van Berchem) 1084*. — Hydrate (Villard) 241. — Oxydation durch Fll., zeitlicher Verlauf (Meyer und Saam) 788. — Reinigung (Vandevelde) 5. — schädliche, Vorrichtung zum Anzeigen (Cohn) 821*. — Trennung v. Fll. unter Druck (Drewsen) 608*. — verflüssigte, Reinigung (de Broe) 821*. — Waschapp. (Fellner & Ziegler) 1083*. — Wechselwrkg. mit lockeren Materialien (Theisen) 1083*. — Wechselwrkg. mit pulverigen Massen (Theisen) 1083*.
Gasentwickler (Turr) 1088*.
Gasentwicklungsapparat (Knorr) 1092. — selbstregulierender (Andrews) 659. — für trockene Gase (Witzel) 322.
Gasflamme, Geräusch (Meidinger) 882.
Gasförmige Körper, Mischen (Caton) 821*.
Gasgemenge, Einw. des Lichtes (Gautier u. Hélier) 12.
Gasglühlicht, Hypothese (Killing) 8. — Theorie (Bunte) 1128.
Gasosmose (Kistjakowski) 1067.
Gasretorten, Entfernen d. Graphits (Roedel) 923*.
Gasuntersuchung (Fischer) 216.
Gaswasser, Best. des Gesamtammoniaks (Donath u. Pollak) 714.
Gedrit (Emerson) 600.
Gefäfse aus platiniertem Porzellan (v. Helmolt) 605*.
Gefäfsverschlufs (Down) 1083*.
Gefrierpunkt (Mac Intosh) 87. — von Gemischen, Maximalerniedrigung (Paternò u. Ampola) 565.
Gefrierpunktserhöhungen in Benzollösung (Mihály) 827.
Gegenstromkühler (Blank) 822*.
Geheimmittel (Weller) 709.
Gelsemininverbindungen, Wrkg. auf Kaltblüter (Ruth) 424.
Gelsolin (Tortelli) 819.
Gemüse, Konservierung (Dupont-Dennis) 558*.
Genufsmittel, Prüfung (Fischer) 228. — Unters. (Woy) 984.
Geologie d. Schwabachthales (Benner) 58.
Geraniol (Power u. Kleber) 42; (Henriques) 446.
Geraniole (Knoevenagel) 699.
Geraniumöl (Gerber) 1187.
Gerben, Beschleunigung (Mitscherlich) 927*. — in Trommeln (Schmidt und Landini) 652*.
Gerbeprozesse, wissenschaftliche Anschauungen (Knapp) 1124.
Gerbextrakte, Verh. gegen Jodquecksilberchlorid (Boettinger) 274.
Gerbmaterialien, gelbe Farbstoffe (Perkin) 1047.
Gerbsäuren, sog. (Kunz-Krause) 1176. — Verh. gg. Jodquecksilberchlorid (Boettinger) 274.
Gerbstoff, Best. ohne Hautpulver (Schmitz-Dumont) 394.
Gerbstoffe, Extraktionsverf. (Diehl) 1064*. — natürliche, Umwandlung in neue

Verbb. mittels Alkalisulfaten (Dollfus u. Ganfser) 160*. — Rolle in d. Pflanzen (Gerber) 48.
Gersbyit (Igelström) 378.
Gerste, Kohlehydrate (Jessen-Hansen) 863; (Cross u. Bevan) 1028. — Stickstoffbedarf (Hellriegel, Wilfarth etc.) 959. — Zucker- und Stärkebildung (Reinitzer; Grüss) 903.
Gesetz von Arogadro, Ausdehnung auf homogene Fll. (Traube) 244. — v. Boyle-van der Waals-Gay-Lussac, Ausdehnung auf homogene Fll. (Traube) 243. — Dalton's, in Lsgg. (Wilderman) 89. 459.
Gesetze von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. (Bakker) 12.
Gesteine, einfache massige, in Indien und Australien (Judd) 379. — eruptive, von den Leucithügeln und von Pilot Butte (Cross) 803. — des Sulitelmagebietes (Sjögren) 681.
Gesteinsmassen, geschmolzene, Verfestigung unter Druck (Oetling; Becke) 1196.
Gesteinszersetzung in Brasilien (Brauner) 680.
Getreide, Schälverf. (de Moerloose) 653*.
Getreidekörner, Erhitzen u. Aufschliefsen (Grosfils) 925*.
Gewürze, Aschengehalt (Rau) 1034.
Gicht, Theorie (Ritter) 671.
Giftwirkung u. Desinfektion (Krönig und Paul) 369.
Gips, Ätzfiguren (Viola) 1116. — Brennpfannen (Kropff) 923*.
Gipsblockkulturen, Kölbchen (Schiönning) 501.
Gläser, Experimentalunterss. (Grenet) 717. — Färbung durch direktes Eindringen von Metallen oder Metallsalzen (Lémal) 72; (Gautier u. Hélier) 78.
Glas, Bohren u. Absprengen (Jervis) 1089. — silberhaltige Lüster (Zsigmondy) 1118. — Silberlasur (Zsigmondy) 1118.
Glascylinder, Darst. (Küpper) 922*.
Glasgegenstände, Darst. von hohlen oder massiven (Vernay) 453*.
Glasradierplatten, Darst. (Löhler u. Müller) 560*.
Glasspiegel im Altertum (Berthelot) 988.
Glastafeln, Darst. (Sievert) 922*.
Glasur auf Ziegelsteinen, Thonwaren, Metallgegenständen und dergl. (Askenasy) 156*.
Glaukodymium (Chruschtschoff) 329.
Glaukophansäure (Claisen) 837.
Gleichgewichtslehre, Anw. auf komplexe anorgan. Verbb. (Meyerhoffer) 466.
Gleichgewichte bei Systemen v. drei Komponenten (Schreinemakers) 11. — in Systemen dreier Körper (Schreinemakers) 693.
Glimmer nach Skapolith und Pyroxen (Smyth jr.) 1112.
Globulin, Löslicheit (Osborne u. Campbell) 318.
Glucosamin, Chlorhydrat (Tanret) 801. — Krystallform (Tanret u. Wyrouboff) 801.
Glucose, Best. (Tarugi u. Nicchiotti) 733; im Harne (Goff) 1062. — direkte Erzeugung aus Rohmaterial (Lippmann) 189. — Molekularvolum (Pionchon) 348. — Rkk. mit Ferrocyankalium (Tarugi u. Nicchiotti) 733.
Glucosine (Tanret) 800.
Glühkörper aus vanadinhaltigem Zirkonoxyd, bezw. Thoroxyd (Langhans) 608*.
Glühzünder, elektrische (Linke) 928*.
Glutamin, Bildg. in Keimpflanzen (Schulze) 773.
Glutarsäure (Massol) 543.
Glutin, spezifische Drehung (Framm) 775.
Glutose (de Bruyn u. van Ekenstein) 1106. 1174.
Glycerin, Best. in süfsen Weinen (Fabris) 917; im Wein (Böttinger) 685. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. v. Essigs. (Geitel) 474. — Gewinnung (Ruch) 923*. — Reibungen v. Lsgg. (Schall u. Van Rijn) 250. — aus Süfsweinen, Gehalt an Zucker u. Saccharin (Bornträger) 817. — d. Weines (Kayser) 229.
Glycerindibromhydrin (Lespieau) 181.
Glycerose, Osazon (Piloty u. Ruff) 335.
Glykoblastol (Weller) 709.
Glykogen, Best. in d. Leber (Austin) 1062.
Glykokoll, Nickelsalz (Orloff) 193.
Glykolaldehyd (v. Pechmann) 1176.
Glykosid d. Aroideen (Chauliaguet, Hébert u. Heim) 363.
Glykoside der Wurzel v. Helleborus niger (Thaeter) 764.
Glykosyldioxyzimmtsäure (Kunz-Krause) 1176.
Glykosylkaffeesäure (Kunz-Krause) 351.
Glykotannoide (Kunz-Krause) 1176.
Glyoxalosazon (v. Pechmann) 1176.
Glyoxalosotetrazon (v. Pechmann) 1176.
Glyoximphenyläther (v. Pechmann) 1139.
Glyoxylaldehyd (Causse) 111.
Goethit, Pseudomorphosen (v. Jeremejeff) 603.
Gold, Extraktion (Pauli) 1120. — Gewinnung (Crooke) 879*; (Frasch) 1085*. — in KCy-Lsg. (Skey) 785. — in Nikolaje-Pawdinsk (Stahl) 58.
Goldgufsstücke (Liversidge) 1120.
Goldschwefel, Darst. (Bertsch u. Harmsen) 1085*.
Granat von den Turjinsk'schen Gruben (v. Fedorow) 377.
Granatapfelrinde (Perkin) 1047.
Granatgestein (Judd) 379.
Graphit (Weinschenk) 374.
Graphitit (Weinschenk) 374.
Graphitkohlenstoff (Weinschenk) 374.

Graphitoid (Weinschenk) 374.
Gras, Gärung (Emmerling) 1012.
Grünerde vom Monte Baldo (v. Gümbel) 682.
Grundieren v. Leinwand (Schudt) 964*.
Grundwasserversorgung (Thiem u. Fischer) 139.
Grundwasserenteisenung (Grahn) 139.
Guajacetin 50.
Guajakol, Derivv. (di Boscogrande) 481; (Rupe) 1142.
Guajakreaktion, Unsicherheit auf wirksame Diastase (Pawlewski) 280.
Guanidin, Kondensation mit Oxalessigester (Müller) 478. — tetrarhodanatodiamminchromsaures (Richter) 1135.
Guanin, krystallisiertes (Horbaczewski) 348. — Synthese (Fischer) 1005.
Guano, Best. d. N (Schenke) 384.
Guejarit (Penfield u. Frenzel) 599.
Guineagrün (Reverdin) 1122.
Gümbelit (v. Kraatz) 1194.
Gummi aus Ammoniacum (Frischmuth) 979, 1078. — v. Angra Pequena (Hartwich) 842. — tierisches (Folin) 775.
Gummiharze, rationelle Unters. (Dieterich) 647. 686. 814.

Haare, Färben mittels p-Amidodiphenylamin (Erdmann) 511*. — Vorkommen u. Nachw. v. Jod (Howald) 383.
Haartinktur, André Sebald's (Weller) 709.
Hämatin, Zus. (Bialobrzeski) 595.
Hämatominsäure (Hesse) 772.
Hämatommsäure (Zopf) 954.
Hämin, salzsaures (Rosenfeld) 1153. — Zus. (Bialobrzeski) 595.
Hämoglobin, Synthese (Gaule) 670.
Hämotropin 50.
Häringslake, Bakteriologie (Wehmer) 48.
Härtungskohle, Best. (v. Jüptner) 388.
Häute, Behandlung (Diehl) 585*. — Durchsichtigmachen u. Härten (Lehfeldt) 535*.
Hafer (Balland) 1081. — Stickstoffgehalt (Wiley) 626. 1081. — Züchtungsverss. (Liebscher u. v. Seelhorst) 1190.
Haferkakao (Kasseler Haferkakaofabriken) 925*.
Halogene, Best. (Gigli) 806; mittels Alkalipersulfaten (Brunner) 389. — Nachw. in Haloiden (Kastle u. Beatty) 64.
Hamlinit (Penfield) 1191.
Handelsalbumin (Carles) 710.
Handelsxylidine, Gehaltsbest. (Vaubel) 231.
Harmalin (O. Fischer) 1184.
Harmin (O. Fischer) 1184.
Harminsäure (O. Fischer) 1185.
Harmol (O. Fischer) 1186.
Harn, Best. der Alloxurkörper (Taylor) 684; der Glucose (Goff) 1062; d. Xanthinbasen (Flatow u. Reitzenstein) 145; (Arnstein) 814. — Bromgehalt nach Darreichung v. Bromkalium (Vitali) 530. — diabetischer, Best. d. Zuckers (Carpené) 645. — Feststellung der Gesamtsäure (Oliviero) 232. — Ggw. organ. gebundenen Chlors (Vitali) 44. — menschlicher, stickstoffhaltige Bestandteile (Camerer) 620. — Nachw. v. Chloralhydrat (Kulisch) 391. — normaler (Platt) 74; Zuckergehalt (Breul) 1153. — Rhabarbernachweis (Proksch) 230. — schnelle Best. d. Harns. (Bartley) 644. — Unters. (Landolph) 499. — volumetrische Best. d. Acetons (Martz) 232.
Harnbestandteil, ein bisher unbekannter normaler (Bondzynski u. Gottlieb) 619.
Harnbestandteile, stickstoffhaltige, Ausscheidung beim Diabetes mellitus (Jacoby) 528.
Harneiweifs, neues Reagens (Bourceau) 435.
Harngifte (Gottheimer) 1077.
Harnsäure, Ausscheidung bei Leukocytose u. Hypoleukocytose (Kühnau u. Weiss) 528. — Ausscheidung beim Menschen (Leber) 1154. — Best. auf volumetrischem Wege (Tunnicliffe u. Rosenheim) 987. — schnelle Best. im Urin (Bartley) 644. — Verbb. mit Formaldehyd (Weber, Pott u. Tollens) 1108.
Harnsäuren, alkylierte, Darst. (Fischer) 157*. 456*.
Harnsaure Sedimente, Entstehung (Ritter) 671.
Harnstoff, Best. (della Torre) 60; mittels Formaldehyd (Thoms) 144; (Goldschmidt) 581. – Bildungswärmen (Berthelot) 23. — $C_6H_5NH.CS.N.C_{12}H_{18}O_2$ (Freund) 315. — Einw. v. Formaldehyd (Goldschmidt) 194; auf Maleïnsäureanhydrid (Dunlap u. Phelps) 262. — gasvolumetrische Best. (Riegler) 814. – Kondensation mit Oxalessigester (Müller) 478.
Harnstoffbildung, Geschwindigkeit (Walker u. Kay) 9.
Harnstoffderivat $(C_6H_8O_3)$=CH.NH.CO.NH_2 (Claisen) 835.
Harnstoffe, neue, aromatische, symmetrische (Cazeneuve u. Moreau) 113.
Harze, rationelle Unters. (Dieterich) 647. 686. 814.
Harzöl, Best. im Terpentinöl (Aignan) 396.
Hausmittel, Kneipp's (Weller) 709.
Hautpulver, Ersatz bei Best. d. Gerbstoffe (Schmitz-Dumont) 394.
Hefe, App. zum Regenerieren u. Züchten (Laub) 560*. — Darst. (Folkerts) 160*. — aus Koji (Chicago Crescent Comp.) 925*. — rote, zwei neue Arten (Yabe) 818. — Verh. bei hoher Temperatur (Nakamura) 818.
Hefenfabrikation, Lüftungsvorrichtung für Gärbottiche (Schulz) 559*.
Heifswassertrockenschrank (Gantter) 163.
Heizgas, Brennwert (Fischer) 216.
Heizgasprozesse (Slocum) 450.

Helianthotanninsäure (Osborne u. Campbell) 318.
Helium, Atomgewicht (Wilde) 1094. — Durchgang durch glühendes Pd, Pt und Fe (Ramsay u. Travers) 14.
Helleboreïn (Thaeter) 764.
Helleborin (Thaeter) 764.
Hemipinmethylestersäure (Wegscheider) 729.
Hemipinsäure (Dobbie u. Marsden) 133. — Vermögen (Kirpal) 972. — Hemipinsäuremethylester (Kirpal) 972.
Hendekan (Mabery) 258.
Heptabrommethylcyklopentan (Markownikoff) 197.
Heptanaphtenchlorid (Markownikoff) 196.
Heptanolsäuremethylsäure (Fichter u. Gully) 838.
Heptensäure (Fichter u. Gully) 838.
Heptolakton (Pospjechoff) 572.
Heptylalkohol, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Heptylendibromid (Welt) 180.
Heptyliden (Welt) 180.
Heptylphenylketon (Meyer u. Scharvin) 759.
Heterallaxis (Příbram u. Glücksmann) 995.
Heteroxanthin (E. Fischer) 1108.
Hexabromäthan (Biltz) 179.
Hexabromdiazoamidotoluol (Hantzsch) 1053.
Hexachloräthan (Biltz) 179; (Mouneyrat) 797. 798.
Hexachlorbenzol (Hentschel) 175.
Hexachlordiazoamidobenzol (Hantzsch) 1053.
Hexachlornaphten (Fortey) 540.
Hexadiindiol (Lespieau) 183.
Hexadiindioldimethyläther (Lespieau) 183.
Hexahydrobenzoësäure (Markownikoff) 196.
Hexahydrobenzoësäurechlorid (Meyer und Scharvin) 759.
Hexahydrobenzol, Struktur (Kižner) 345.
Hexahydrobenzophenon (Meyer u. Scharvin) 759.
Hexahydrobenzophenonoxim (Meyer und Scharvin) 759.
Hexahydrobutylphtalid (Ciamician u. Silber) 320.
Hexahydrocinchomeronsäure (Koenigs) 127.
Hexahydrokresol (Knoevenagel u. Tübben) 700.
Hexahydrotoluol (Markownikoff) 196; (Knoevenagel u. Tübben) 700.
Hexahydroxylol (Knoevenagel u. Garvey) 701.
Hexamethylen, Isomerisation (Zelinsky) 344.
Hexamethylendiharnstoff (Solonina) 849.
Hexamethylenreihe (Markownikoff) 195; (Zelinsky) 267.
Hexamethyltriamidotriphenylmethan (Suais) 27.
Hexanaphten (Fortey) 540.
Hexanaphtylen (Fortey) 540.
Hexanolsäuremethylsäure (Fichter u. Langguth) 839.
Hexylcarbaminsaures Äthyl, normales, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Hexylen aus β-Hexyljodid (Welt) 180.
Hexylenmonobromid (Welt) 180.
Hexylmethylcarbinol (Jaroschenko) 334.
Hexylnitramin, normales, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Hippursäure, Bildung im tierischen Organismus (Pfeiffer, Eber etc.) 367.
Hochofenerzeugnis (Franck) 378.
Hochofenschlacken, Best. der SiO_2 (Meeker) 70.
Hölzer, Färben (Junghans) 1088*.
Hohlglasgegenstände, bemalte, Darstellung (Schoerer & Co.) 607*.
Holocaïn (Kennert) 556; (Täuber) 978.
Holz, Polieren (Kapmeyer) 928*. — trockene Dest. (Schmidt) 1016*. — Umwandlung in gärfähige Prodd. (Simonsen) 559*. — Verzierung oder Musterung (Tschofen) 534*.
Holzgewebe, organ., manganreiche Verb. (Guérin) 594.
Holzgummi (Storer) 903.
Holzkörper der Eiche (Metzger) 1151.
Holzrauch, antiseptische Eigenschaften (Pasqualis) 1012.
Homocaffeïdincarbonsäure (Van der Slooten) 737.
Homogenität (Viola) 628.
Homooxyhemimellithsäure (Liebermann u. Voswinckel) 496.
Hopfen, Auslaugen u. Auspressen (Willert) 560*. — Unterss. (Barth) 648.
Hühneraugenseife, Lauterbach's (Weller) 709.
Hühnereiweifs (Dieterich) 422. — getrocknetes, Prüfung (Dieterich) 422.
Hülsenfrüchte, Konservierung (Dupont-Dennis) 558*.
Humate, alkalische, Dialyse (Dumont) 190.
Humus, Einfl. auf d. Stickstoffgehalt des Hafers (Wiley) 1081. — Zus. (Snyder) 958.
Humusboden, Verbesserung (Dumont) 958.
Humussubstanzen, Rolle bei d. Fruchtbarkeit d. Bodens (Gautier) 190.
Hund, Stoffverbrauch bei Muskelarbeit (Zuntz) 779.
Huronitvorkommnisse (Barlow) 371.
Hydrargyrum silico-fluoratum 430.
Hydrastin, l. Verb. mit Monocalciumphosphat (Norton u. Newman) 1186.
Hydrate v. Gasen (Villard) 241.
Hydrazin, Verbb. mit Quecksilbersalzen (Hofmann u. Marburg) 852. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81.
Hydrazinbenzoylbenzamidin (Beckmann u. Sandel) 588.
Hydrazinsulfat, Einw. v. Hydrazodicarbonamid (Purgotti) 264. 569. 613.
Hydrazodicarbonamid, Einw. auf Hydrazinsulfat (Purgotti) 264. 569. 613.

Hydrazone, Isomerien v. Oxydationsprodd. (Minunni) 897.
Hydroaromatische Reihe (Knoevenagel) 696.
Hydrobenzamid (Delépine) 528. 973.
Hydrochelidonsäure (Fittig) 841.
Hydrochinin, einfache Rk. (de Vrij) 915.
Hydrodikotarnin (Bandow) 495.
Hydrojodangelikasäure (Wislicenus, Talbot u. Henze) 261.
Hydroorcin, Dioxim (Vorländer u. Kalkow) 482.
Hydroproteolyse, Technik (Orloff) 192. 193.
Hydrosedanolidcarbonsäure (Ciamician u. Silber) 363.
Hydrotetrazone, Einw. der Säurechloride (Minunni) 901.
Hydroxamsäuren, nitrierte (Holleman) 486.
Hydroxydiphenylglyoxazol (Causse) 111.
Hydroxylamin, basisch jodwasserstoffsaures (Piloty u. Ruff) 334. — bernsteinsaures (Tanatar) 339. 659.
Hydroxylaminderivate, Krystallform (Hedström) 567.
Hydroxylamine, alphylierte und alkylierte (Bamberger und Renauld) 1050. — aromatische, Einw. v. Furfurol (Ehrhardt) 734; v. SO_2 (Bretschneider) 36. — substituierte (Kjellin) 745.
Hydroxylaminuranat (Hofmann) 469.
Hydroxystearinsäure (Lewkowitsch) 184.
Hydrozimmts., Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 885.
Hyoscin, neue Goldsalze (Jowett) 495.
Hyoscinscopolaminfrage, gegenwärtiger Stand (Merck) 362.
Hyoscyamin, neue Goldsalze (Jowett) 495.
Hypojodite (Taylor) 327. 407.
Hypoxanthin, Synthese (Fischer) 1005.

Ichthyolsulfonsäure (Helmers) 1076.
Ilmenit (Penfield u. Foote) 802. 1192.
Imidoäther, Einw. v. Hydrazin (Pinner) 752. 973. 944.
Imidobenzoylbenzylcyanid (Walther und Schickler) 115.
Imidokohlensäureäthyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Imprägnieren, Maschine (Schmidt) 1127*.
Indigcarmin (Bourquelot) 417.
Indigo, Analyse (Brandt) 813. — Ersparen (Soxhlet) 1127*. — Prüfung (Brylinski) 913.
Indoïne (d'Andiran) 651.
Indolinone (Brunner) 1024.
Ingwer, japanischer (Dyer) 708.
Inosit, Bildg. (Winterstein) 1074.
Insektenwachs (Henriques) 183.
Invertzucker. Best. (Pellet) 149; nach Peška's Methode (Andrlik) 393.
Ionenbewegung (Bredig) 513.
Ionenreaktionen (Küster) 690.
Iridiumtetramintrichlorid, Krystallform (Bäckström) 256.
Iridiumverbindungen, Krystallform (Palmaer) 609.
Isakonitsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Isallaxis (Přibram u. Glücksmann) 994.
Isallylentetracarbonsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Isoallylentetracarbonester (Wislicenus und Schwanhäusser) 893.
Isoamylamidoaceton (Behr-Bregowski) 206.
Isoamylamylidenamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isoamylisonitrosoaceton (Behr-Bregowski) 206.
Isoamylmethylimidazol (Behr-Bregowski) 206.
Isoamylmethylimidazolon (Behr-Bregowski) 206.
Isoamylmethylimidazolylmerkaptan (Behr-Bregowski) 206.
Isoamylphosphorsäure, Chloranhydrid (Kowalewsky) 333.
Isobenzyleugenol (Pond u. Beers) 1183.
Isobernsteinsäure, Elektrolyse (Petersen) 519.
Isobuttersäure aus Butters. (Hutzler und Meyer) 1100. — Elektrolyse (Petersen) 519.
Isobutylacetat, Dielektritätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Isobutylaldehyd, Einw. v. Zink u. Brompropionsäureester (Pospjechoff) 571. 839.
Isobutylalkohol, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Isobutylbenzoat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Isobutylcarbaminsaures Äthyl, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isobutylcarbaminsaures Methyl, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isobutylcyanaldacetat (Colson) 938.
Isobutylen (Mamontoff) 408.
Isobutylformiat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246.
Isobutylglycerylamin, tertiäres (Piloty und Ruff) 332.
Isobutylglycerylhydroxylamin, tertiäres (Piloty u. Ruff) 335.
Isobutylglykolamin, tertiäres (Piloty und Ruff) 333.
Isobutylglykolhydroxylamin, tertiäres (Piloty u. Ruff) 332.
Isobutylmethylnitramin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isobutylnitrocarbaminsaures Methyl, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isobutylphosphorsäure, Chloranhydrid (Kowalewsky) 333.
Isobutyltheobromin (Van der Slooten) 1047.
Isobutyltoluidin (Bischoff) 1143.
Isobutyranilid, kryoskopisches Verhalten (Auwers) 514.

Isocampher, Konst. (Angeli) 490.
Isocapronimidoäthyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isochinolin (Edinger) 1143. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Isocyantetrabromid, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81. 83.
Isocymol im amerikanischen Petroleum (Mabery) 258.
Isodehydracetsäure (Unger u. Graff) 1141.
Isodehydrocuminalphenylhydrazon (Minunni) 898.
Isodehydronitrobenzalphenylhydrazon (Minunni) 898.
Isodurol im amerikanischen Petroleum (Mabery) 258.
Isohydrobenzoin, Spaltung (Erlenmeyer jr.) 299.
Isokrotonsäure, reine (Wislicenus) 259.
Isolauronolsäure (Blanc) 304.
Isolauronolsäurenitril (Blanc) 304.
Isolauronolylcyanid (Blank) 304.
Isoliermasse, Darst. (Janssen) 928*.
Isomaltose (Lintner) 842.
Isonarkotin, Abkömmlinge (Bandow) 495.
Isonitrosoacetessigester, Rk. mit salzs. Hydroxylamin (Jovitschitsch) 1101.
Isonitrosomethan (Oddo) 761.
Isonitrosomethylisoxazolon (Schiff u Betti) 201.
Isooleïnsäure (Lewkowitsch) 184.
Isophenylessigsäure, Reduktion (Buchner) 728.
Isophoron (Knoevenagel) 698; (Knoevenagel und Fischer) 702. — Phenylhydrazon (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Isophoronoxim (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Isophoronsemicarbazon (Knoevenagel und Fischer) 702.
Isophorylamin (Knoevenagel u. Fischer) 702. — Benzoylderiv. (Knoevenagel und Fischer) 702.
Isophtalsäure (Salzer) 275.
Isopren, Synthese u. Konst. (Euler) 789.
Isopropylalkohol (Jaroschenko) 334. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — die sogenannten Hydrate (Thorpe) 541. — sogenannte Hydrate (Thorpe) 612.
Isopropylamin (Piloty u. Ruff) 835.
Isopropylhydroxylamin (Kjellin) 745.
Isopropyliden-Methylisoxazolon (Schiff und Betti) 201.
Isopropylmethylbenzaldehyd (Verley) 1172.
Isopropylnitroisobenzaldoxim (Kjellin) 745.
Isopropyloxyharnstoff (Kjellin) 745.
Isopropylphenyläthylen (Daïn) 349.
Isopropylphenyläthylenmilchsäure (Daïn) 349.
Isopropylphenyldimethyloxypyrimidin (Flatow) 757.
Isopropylphenylmethyloxypyrimidin (Flatow) 757.
Isopropylphenyloxypyrimidincarbonsäure (Flatow) 757.
Isopropylphenyloxypyrimidinessigsäureäthylester (Flatow) 757.
Isopropylphenylphenyloxypyrimidin (Flatow) 757.
Isopropylphenyltetrazon (Colman) 757.
Isopulegol (Barbier u. Leser) 305.
Isopulegon (Barbier u. Leser) 305.
Isorosindulin, Überführung in Naphtophenosafranin (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 352.
Isosafrol, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Isotypie bei chemisch einfachen Körpern (Rinne) 724.
Isovaleranilid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Isovaleriansäure, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. v. Chlor (Montemartini) 1100.
Isoxazolin, Derivv. (Scholl) 107.
Isoxazolinderivate, Bildungsweise aus Ketoaldehyden u. Isonitrosoketonen (Scholl) 106.
Isoxazoloncarbonsäureäther (Claisen) 890.
Isoxazolone (Uhlenhuth) 39; (Schiff und Viciani) 105. 664; (Claisen) 201; (Rabe) 345; (Hanriot u. Reynaud) 410. — Kondensationen mit Aldehyden u. Ketonen (Schiff u. Betti) 896.
Isoxazolonkern (Claisen) 201.

Jod, Dissociationswärme (Sperber) 1130. — Nachw. in Organpräparaten (Seyda) 806. — Trennung von Brom u. Chlor (Jannasch u. Kölitz) 503. — Vork. u. Nachw. in d. Haaren (Howald) 383.
Jodacetal (Hesse) 186.
Jodäthyl, Hydrat (Villard) 242.
Jodäthylat (Stoermer u. Prall) 187.
Jodäthylformin (Trillat) 428.
Jod-ana-oxychinolinsulfosäure (Claus und Kaufmann) 494.
Jodbenzolsyndiazocyanid (Hantzsch und Danziger) 1179.
Jodcaseïn (Liebrecht) 901.
Joddiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Joddimethylpentamethylen (Markownikoff) 196.
Jodhaltige Verbb., Isolierung aus Spongien, Laminarien, Fucusarten (Farbenfabriken) 654*.
Jodkaliumlösungen, Haltbarkeit (Eschbaum) 49.
Jodmethylcyklopentan (Markownikoff) 197.
Jodmethylpentamethylen (Markownikoff) 196.
Jodnitroäthan (Henry) 838.
Jodoform, elektrische Darst. (Elbs u. Herz) 695. — Nachw. in d. chirurgischen Medi-

kamenten (Morpurgo) 643. — Zers. durch d. Licht (Fleury) 613.
Jodoformin, Darst. (Trillat) 428.
Jodogallicin 977.
Jodosobenzoësäuren (Kretzer) 744.
Jodoxybenzoësäure (Auwers) 274.
Jodpropinol (Lespieau) 182.
Jodpropinolmethyläther (Lespieau) 182.
Jodpropylamin (Fränkel) 1144.
Jodpropylbenzamid (Fränkel) 1145.
Jodresorcinsaccharëin (Monnet und Koetschet) 522.
Jodsalicin (Schmidt, Visser u. Van Warren) 1075.
Jodsalicylaldoxim (Visser) 1075.
Jodsalicylsäure (Visser) 1075.
Jodsaligenin (Visser) 1075.
Jodterpin (Lieven) 977.
Jodthiophen, Kondensation mit Benzaldehyd (Nahke) 845.
Jodvasogene (Arnold u. Zellner; Aufrecht) 977; (v. Boltenstern) 979.
Jodwasserstoffsäure, Best. in d. Jodtinktur (Richard) 383.

Kadmium, elektrolytische Best. (Avry u. Dales) 223. — Überführungszahlen (Gordon) 514.
Kadmiumoxybromid (Tassilly) 101.
Kadmiumoxyjodid (Tassilly) 101.
Kadmiumsalze, basische (Tassilly) 101.
Kälberlab, Wirksamkeit bei tiefen und hohen Temperaturen (Camus und Gley) 621.
Kälteerzeugung (Tellier) 1084*.
Käse, Emmenthaler, Erreger d. Reifung (v. Freudenreich) 137. 622. — Ggw. v. Schwermetallen (Allen u. Cox) 527. — Reifeprozeſs (Jensen) 1189. — Vorprüfung (Forster u. Riechelmann) 1060.
Käseausbeute, Steigerung (Hillmann) 905.
Käselab v. Carthamus tinctorius (Giacosa) 1054.
Kaffee, Best. d. Caffeïns (Tassilly) 643. 644. — Extrakt (Alexander-Katz) 536*. — künstl. (Coreil) 781.
Kaffeeersatzmittel (Hyatt) 1168*.
Kaffeegerbsäure (Kunz-Krause; Caseneuve u. Haddon) 351; (Kunz-Krause) 1176.
Kaffeesäure (Kunz-Krause) 351.
Kaffeesamen, Veränderung durch d. Rösten (Juckenack u. Hilger) 142.
Kahmhaut (Will) 1009.
Kainit, Best. d. Kalis (Ronnet) 1157.
Kajmak (Zega) 525.
Kakao, alkalische Verbb. (Depaire) 153.
Kakaobohnen (Gaedke) 924*.
Kakaobutter, Jodzahl (Holde) 151; (Filsinger) 395. — Unters. (Dieterich) 437.
Kakaopräparate, Unters. (Bettink u. Van Eijk) 916.
Kakaoschalen, Futterwert (Maercker) 626.
Kali, Best. im Kalidünger (Ronnet) 1157. — Best. nach Lindo-Gladding (Wiley) 808. — Best. durch Reduzieren d. Kaliumplatinchlorids mittels Natriumformiat (Sjollema) 875.
Kalidünger, Best. d. Kalis (Ronnet) 1157.
Kalilager, Staſsfurter (Hartley und Ramage) 62.
Kalium, Reinigung (Murmann) 94.
Kaliumbleijodid (Talmadge) 101.
Kaliumdiamminkobaltrit (Richter) 1135.
Kaliumhydrat, Best. (Tarugi u. Nicchiotti) 733.
Kaliumkobaltcyanid, Einw. d. Salpeters. (Fleurent) 999.
Kaliumpercarbonat (Lymn) 279.
Kaliumpermanganat, Reduktion (Frenzel, Fritz, V. Meyer) 1131.
Kaliumplatooxalat (Vèzes) 1000.
Kaliumplatooxalonitrit (Vèzes) 1000.
Kaliumsulfoantimonite (Pouget) 328.
Kaliumsuperoxyd, Reduktion (Frenzel, Fritz, V. Meyer) 1131.
Kalk, Best. in gebranntem Magnesit (Hefelmann) 70. — Best. in den Mineralphosphaten (Lindet) 642. — kohlensaurer, gefällter (Adler) 600. — Löslichkeit in Ggw. v. NaCl und KCl (Cabot) 176. — Löslichkeit in 10%iger Zuckerlsg. (Pellet) 921.
Kalkhydrat, Brenntemperatur (Herzfeld) 932. — krystallwasserhaltiges (Herzfeld) 932. — Löslichkeit (Herzfeld) 932.
Kalkspat, Verwachsung mit Natronsalpeter (Mügge) 802.
Kalksteinanalyse (Sundstrom) 390.
Kalomelelektrode, Temperaturkoeffizienten d. Potentials (Richards) 826.
Kanalwässer, Klärmethoden (Marx) 425.
Kaolin, krystallisierter, v. St. Mary-le-Plain (Lacroix) 56.
Kaolinfilter (Schaller) 923*.
Kapillarelektrische Verss. (Nernst) 786.
Karburiervorrichtung (Cabrié) 535*.
Kartoffel, eſsbare (Coudon u. Bussard) 526.
Kartoffelkrankheit (Frank) 872.
Kartoffelmehlfabrikation (Hülsmann) 74.
Kartoffeln, Zus. (Balland) 906.
Katechin im Olivenöl (Canzoneri) 782.
Kathodenstrahlen, Veränderung v. Salzen (Abegg) 689.
Keimende Samen, Molekulargew. d. löslichen Substanz (Maquenne) 1054.
Keimung, Einw. d. Formaldehyds (Windisch) 956.
Keramische Massen, Darst. (Schirm und Lessing) 608*.
Kesselspeisewasser, Reinigen (Keidel) 1084*.
Ketobromide (Zincke) 940.
Ketochloride (Zincke) 940.
Ketocumaran (Friedländer u. Neudörfer) 118. 119; (Stoermer) 358.

Ketodilaktone, Bildg. (Fittig) 839.
Ketoester (Collet) 585.
Ketone, Bildg. (Fittig) 839. — cyklische, Kondensationsprodd. (Wallach) 29. — Farbrk. (v. Bittó) 225. — fette, Einw. v. Cyanessigester u. Hydroxylamin (Pasquali) 20. — gebromte (Collet) 576. — halogenisierte (Kunckell) 349. — der Phloroglucinreihe (Friedländer u. Schnell) 854. — vom Typus R.CH : CH.CO.CH. CH.R, Einw. v. Hydroxylamin (Minunni) 900. — ungesättigte, Reduktion (Harries u. Hübner) 576.
Ketonsäuren (Montemartini) 730. — Bildg. (Fittig) 839.
Ketopentamethylen, Bildg. aus Vinyltrimethylenbromid (Gustavson u. Bulatoff) 696.
Ketopentamethylencarbonsäureester (Wislicenus u. Schwanhäusser) 892.
Ketopinsäure (Gilles u. Renwick) 549.
Ketothiotetrahydrochinazolin (Rupe) 286.
Ketoxime, Einw. v. Alkylhaloiden (Dunstan u. Goulding) 22.
Kiese, Best. d. S (Noaillon) 64.
Kieselsäure, Best. in Hochofenschlacken (Meeker) 70. — Trennung v. Wolframsäure (de Beneville) 222. — Verh. zu kaustischen und kohlensauren Alkalien (Lunge u. Millberg) 389. 433.
Kieselsäureester, ein natürlich vorkommender (Drechsel) 666.
Kieselsäurehydrate (Lunge und Millberg) 433.
Kindernahrungsmittel (Backhaus) 558*.
Klebstoffe aus Hornsubstanzen (Mitscherlich) 1126*. — zur Papierleimung (Mitscherlich) 1126*.
Klipzweet (Thoms u. Boelling) 57; (Thoms) 1113.
Knochen, fossile, Anhäufung von Fluorcalciden, Kalk u. Phosphaten (Van Bemmelen) 803.
Knochenasche, Schwefelsäuregehalt (Mörner) 776.
Knochenkohle, Glühen (Herzfeld u. Stiepel) 1121. — Wiederbelebung (Lux) 927*.
Kobalt (Arsenverbb. (Rammelsberg) 725. — elektrolytische Trennung vom Eisen (Ducru) 911. 983. — Oxyde (Mac Connell und Hanes) 99. — qualitative Trennung (Cushman) 434. — Trennung v. Aluminium (Pínerúa) 684. — Trennung von Eisen (Brearley) 911. — Trennung von Nickel (Pínerúa) 684.
Kobaltbasen (Jörgensen) 329.
Kobaltdioxyd (Mac Connell u. Hanes) 99.
Kobaltige Säure (Mac Connell u. Hanes) 99.
Kobaltigsäureanhydrid (Mac Connell und Hanes) 99.
Kobaltite (Mac Connell und Hanes) 99; (Dufau) 933.
Kochgefäfs (Betche) 1083*.
Körnerfrüchte, Konservierung (Dupont-Dennis) 558*.
Körper $C_{14}H_7O_5NO_2$ (Bamberger u. Böck) 617.
Kohle, Auf bereiten (Mayer) 608*. — zum Beschicken v. Koksöfen (Quaglio) 928*. — Beurteilung für Kokereizwecke (Stock) 152.
Kohlehydrat, neues (Effront) 476.
Kohlehydrate, Änderung d. Drehungsvermögens (Brown u. Pickering) 169. 464. — Best. in Stärkeprodd. (Rolfe und Faxon) 918. — d. Gerste (Cross u. Bevan) 1028. — d. Getreidestrohes (Cross, Bevan u. Smith) 544. 614. 1028. — Molekularvolume (Pionchon) 342. — Nachw. (Sjollema) 914. — Thermochemie der Hydrolyse (Brown und Pickering) 169. 464.
Kohlen, Best. d. Brennwertes (v. Jüptner) 719. — Elementaranalyse (Haber und Grinberg) 713.
Kohlendunstvergiftung (Haertel) 529.
Kohlenelektrode (Hertel) 1084*.
Kohlengaselement (Borchers) 786.
Kohlenoxyd, Einw. auf Wasserdampf, Einw. auf Wasserstoff, Einw. auf Methan, Einw. auf Äthan (de Hemptinne) 1044. 1045. — Explosion mit Chlordioxyd (Dixon u. Russell) 92; mit Chlorperoxyd (Dixon u. Russell) 13.
Kohlensäure, Best. (Kuntze) 637; in der Luft (Lewaschew) 67. — Darst. (Treitel u. Alius) 400*. — d. Dicarbonate, Best. (Lunge) 638. — Gewinnung aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen (Raydt) 400*. — Hydrat (Villard) 241. — Menge der in der Atmosphäre vorhandenen (Williams) 250. — Verteilung in der Luft (Williams) 1095.
Kohlensäureapparat (Troili-Petersson) 1057.
Kohlensäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Kohlenstoff, Atomgewicht (Scott) 16. — Best. mittels Alkalipersulfaten (Brunner) 389; im Ferrochrom (Brearley u. Leffler) 67. — Geschichte (Tolomei) 15.
Kohlenstoffsilicium (Le Chatelier) 790.
Kohlenstofftetrachlorid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Kohlenwasserstoff, aromatische, Einw. von Chlormethyläthyläther (Verley) 1172. — C_8H_4 (Freundler) 25; aus Bariumpyromukat (Freundler) 269. — $C_{27}H_{24}$ (Goldschmiedt u. Knoepfer) 744.
Kohlenwasserstoffe d. amerik. Petroleums, Brechungsvermögen (Mabery u. Hudson) 259. — Einw. von Chloracetylchlorid in Ggw. v. $AlCl_3$ (Collet) 26. — Selbstpolymerisation (Engler) 1046. — Verbb. mit Metallsalzen (Hofmann u. Küspert) 831.

Kohlenwasserstoffgas, Gewinnung aus Wässern (Volkertzoon) 1083*.
Kok, Probenahme u. Analyse (Stock) 152.
Koks, Best. d. S (Oteha) 63.
Kolaextrakt, Wertbest. (Dieterich) 977.
Kolanin 430.
Kolanuſs, Wertbest. (Dieterich) 977.
Kolloide, elektrische Wanderung (Coehn) 789.
Komatöse Zustände, Entstehung (Bohne) 919.
Kondensationsapparat (Klimont) 161; (Merrick u. Washburn) 605*.
Kondensationsprodukt $C_{26}H_{28}O_2$ (Harries u. Hübner) 581.
Konstante, Van't Hoff'sche, Bestätigung in sehr verdünnten Lsgg. (Wildermann) 250. 464.
Konstitution, chem., Beziehungen zur Fluorescenz (Meyer) 930.
Kontaktmetamorphose d. Phyllite (Dalmer) 1197.
Konvection, elektrische, gelöster Substanzen (Picton u. Linder) 10.
Korksäure, Doppelaldehyd (Baeyer) 729. — thermische Unters. (Massol) 542.
Korund als Prod. d. Kontaktmetamorphose in Dartmoor (Busz) 630.
Korundgesteine (Judd) 379.
Kosin (Daccomo u. Malagnini) 1076.
Kot, chem. Zus. bei verschiedenartiger Ernährung (Prausnitz) 669. — menschlicher, Vegetabilien (Möller) 668. — Siehe: Exkremente, Faeces.
Krauseminzöl, Best. d. Carvons (Kremers u. Schreiner) 146.
Kresol (Liebermann u. Voswinckel) 497. — im Benzolkern einfach chloriert (Kalle & Co.) 1068*. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Kresolmethyläther (Bromwell) 415.
Kresotinsäure, symm. (Liebermann u. Voswinckel) 497.
Kresoxylacetal (Hesse) 186; (Stoermer u. Gieseke) 356.
Kresoxylacetaldehyd (Hesse) 186; (Stoermer u. Gieseke) 356.
Kresoxylacetaldehydhydrat (Hesse) 186.
Kresoxylacetaldehydhydrazon (Hesse) 186.
Kresoxylacetaldehydhydroxim (Hesse) 186.
Kresoxylacetaldoxim (Hesse) 186.
Kresoxylacetonitril (Stoermer u. Gieseke) 356.
Kresoxylaldehydhydrat (Hesse) 186.
Kresoxylessigsäure (Hesse) 186.
Kresylglyoxylsäure (Verley) 1171.
Kresylmethylketon (Verley) 1171.
Krotonylen (Wislicenus u. Schmidt) 260.
Kryohydrate (Bruni) 566.
Kryoskopie, angewendet auf d. Milchanalyse (Carlinfanti) 158.
Krystallformen, Entwickelung (Goldschmidt) 627.
Krystallisationsgeschwindigkeit (Friedländer u. Tammann) 884.
Krystallographischer Charakter isomorpher Salze, Zusammenhang mit d. Atomgew. der darin enthaltenen Metalle (Tutton) 562.
Krystallwassertheorie (Salzer) 33. 275.
Kühe, Milchergiebigkeit (Ramm) 1082. — rationelle Ernährung (Hagemann) 1081.
Kühlen v. Fll. (v. Bühler) 536*; mittels expandierender Luft (Koppel) 398*.
Kühler für Destill. v. Fll. mit niedrigem Kp. (Ewell) 4.
Kühlraum (Fleischer & Stemmler) 1084*.
Kühlvorrichtung (Wernecke) 559*; (Denecke & Co.) 1084*.
Kümmelöl (Gerber) 1187.
Kugelgranit von Kangasniemi (Frosterus) 676.
Kuhmilch (Stoklasa) 777. — Struktur der Fettkügelchen (Storch) 667. — Veränderung der Eiweiſsstoffe (Backhaus) 558*.
Kunstdruck, Darst. v. Druckflächen (Herkomer u. Cox) 927*.
Kunstkaffee (Coreil) 781.
Kunstseide, Analyse u. Nachw. (Truchot) 152.
Kunststein, Darst. (Owen) 608*.
Kupfer, Best. mittels Jod (Willenz) 912. — in Erbsen (Bodmer u. Moor) 427. — Fällung durch Magnesium (Bryant) 407. — Legierungen (Riche) 911. — Modifikation d. Cyanidtitration (Brearly) 1038. — Nachw. (Jaworowsky) 984. — Trennung von Fe (Brearley) 1158. — Zustand im Eisen (Carnot und Goutal) 537.
Kupferchlorid, Fällung durch Aluminium (Senderens) 255.
Kupferchlorüracetylen (Hofmann u. Küspert) 831.
Kupferhaltige Geschicke, chlorierende Röstung (Stahl) 235. 557. 988.
Kupferkalkpulver für Bordelaiser Brühe, Darst. (v. Schenk) 822*.
Kupfernitrat, Trennung von Silbernitrat (Warden) 254.
Kupfersalze, basische (Sabatier) 469.
Kupfer-Silberlegierungen (Osmond) 101.
Kupfersilbernitrat, basisches (Sabatier) 517.
Kupfersorten, rohe, Verunreinigung (Schlagdenhauffen) 1138.
Kupfersulfate, gemischte (Scott) 99.
Kupfersulfatlösung, Kathodenvorgang (Ullmann) 166.
Kupferverbindungen, thermochem. Best. (Sabatier) 567.
Kupfervitriolkalkbrühe, Beeinflussung der Pflanzen (Zucker) 53. — Darst. (Hollrung) 959.
Kupfervoltameter (Foerster) 5.
Kynurensäure (Solomin) 777.

Lab, Wirksamkeit bei tiefen und hohen Temperaturen (Camus u. Gley) 621.
Laboratoriumsapparat, neuer (Witzel) 822.
Laboratoriumsnotizen (Jervis) 1089. — v. Neu-Seeland (Skey) 785.
Laboratoriumsturbine (Tryller) 457.
Labpräparate, Wirkungswert (Devarda) 45.
Lack, Definition (Toch) 449.
Lacke, Darst. (Flemming) 158*.
Lactophenin (Frank u. Moerk) 913.
Lävulinsäure (Barbier u. Léser) 300.
Lävulinsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Lävulose, Lösungswärme (Brown u. Pickering) 464. — Molekularvolum (Pionchon) 343.
Lakkase (Bertrand) 868. — Konst. (Bertrand) 595.
Laktone, Cis- u. Transisomerie (Bayer u. Villiger) 857.
Laktose, Molekularvolum (Pionchon) 343.
Lampe für Acetylen (Munby) 1.
Lanacylfarbstoffe (Reverdin) 1122.
Långbanit v. d. Sjögrube (Sjögren) 373.
Lariciresinol (Bamberger und Landsiedl) 976.
Laven, Temperatur (Brauns) 1111.
Lawsonit (Viola) 1115.
Leber, Best. des Glykogens (Austin) 1062.
Leberthran, Nachw. v. Jod (Seyda) 806. — Verfälschungen (Torelli) 504.
Lecithin in den Renalstrumen v. Grawitz (Gatti) 1031.
Lecithingehalt einiger Pflanzensamen und Ölkuchen (Schulze) 1031.
Leder, Darst. von farbigen Mustern (Hammann) 965*; v. Mustern (Zinkgraf) 158*. — lohgare (Bartel) 819.
Legierungen, feste, X-Strahlenphotographien (Heycock u. Neville) 9. — Konst. (Bodländer) 885.
Leim aus weifsem Bindegewebe (Van Name) 595.
Leimartige Körper, Best. (Allen u. Searle) 1163.
Leinkuchenfette, Ursache der niedrigen Jodzahl (Fassbender u. Kern) 146.
Leinöl, Analyse (Lippert) 1040. — Reinigung (The Cleveland etc.) 558.* — Unters. (Amsel) 238.
Leinölfirnisse, Analyse (Lippert) 1040. — ungekochte (Amsel) 818. 1040; (Lippert) 991.
Leitfähigkeit, elektrolytische, Best. mittels kontinuierlicher Ströme (Stroud u. Henderson) 929. — thermische, der roten Dämpfe (Magnanini u. Malagnini) 460.
Lemonal (Barbier u. Léser) 301.
Leuchten (Lummer) 929. 993. — der KW-flammen, Ursache (Irwin) 3.
Leuchtgas, Best. d. O (Pfeiffer) 62; d. S (Fischer) 63. — Darst. v. Selbstzündern (Duke) 535*. — Reinigen u. Aufspeichern (Bauermeister u. Bell) 608*.
Leuchtgasbereitung (Gielis) 535*.
Leuchtgasvergiftung (Haertel) 529.
Leucin (Röhmann) 904.
Leucinäthylester (Röhmann) 904.
Leucinsäure (Röhmann) 904.
Leucit (Klein) 57.
Leucotin (Friedländer u. Schnell) 855.
Leukobase $C_{22}H_{24}Cl_2N_2$ (Gnehm u. Bänziger) 204.
Leukofarbstoffe der Anthracenreihe, stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 688*. 966*.
Leukonukleïn, Kohlehydratgruppe (Bang) 44.
Leukosulfosäuren d. Anthracenreihe, stickstoffhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 966*.
Licarhodol (Barbier und Léser) 300.
Licarhodylacetat (Barbier und Léser) 300.
Licht (Lummer) 929. 993; chem. Wrkg. (Gibson) 249; Einw. auf Gasgemenge (Gautier und Hélier) 12.
Limonadenessenzen, Beurteilung (Rassmann) 391.
Limonadensirupe, Beurteilung (Rassmann) 391.
Linalool (Power und Kleber) 42; (Henriques) 446.
Linksborneolschwefelsäureester (Bouchardat und Lafont) 489.
Linksterebenten, Einw. v. Schwefels. (Bouchardat und Lafont) 488.
Linsen, Zus. (Balland) 499.
Lithiumborat (Le Chatelier) 96.
Lithiumchlorid, Lsg. (Lemoine) 1131.
Lithiumjodid, Hydrate (Bogorodsky) 175.
Lithiumsalze, konzentrierte Lsgg. (Waddel) 931; Verb. $4LiF.ZrF_4.{}^3/_2H_2O$ und $2LiF.ZrF_4$ (Wells und Foote) 94.
Löslichkeit (Mac Intosh) 87. — von festen Körpern in Dämpfen (Talmadge) 405. — Krystallw. haltender Körper (Bödtker) 11. — einiger leicht löslicher Salze (Mylius u. Funk) 325. — einiger Verbb. in Äther (Schiff) 250.
Löslichkeitsbestimmungen in siedenden Fll. (Göckel) 401.
Lösung (Picton und Linder) 10.
Lösungen, Hoff-Arrheuius'sche Theorie (Kistjakowsky) 325. — kinetische Theorie (Noyes) 1130. — uneinengbare (Meyerhoffer) 466. — wss., elektrolytische Zers. (Nernst) 323.
Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen u. Elektrolyten (Ogg) 11.
Lösungsmittel, Ionisierungsvermögen (Whetham) 244.
Loiponsäure (Koenigs) 127.
Lophin (Delépine) 523. 973.
Lorenit (Claus und Kaufmann) 493.
Loretin (Claus und Baumann) 491.

Loretinpräparate, Anw. (Claus und Kaufmann) 494.
Lucium (Chruschtschoff) 329; (Shapleigh) 468.
Luft, App. zum Filtrieren, Kondensieren und Absorbieren (Chubb) 822*. — atmosphärische, Best. d. CO_2 (Lewaschew) 67. — atmosphärische, Menge der CO_2 (Williams) 250. — atmosphärische, Unters. (Ohmann) 327. – Best. der festen Substanz (Cohen) 209.
Lumineszenz (Drossbach) 324.
Lumpen, Entfasern (Albert) 1088*.
Lupanin (Gerhard) 554.
Lupine, gelbe, Alkaloide (Berend) 360. — Wrkg. d. Kalkes (Heinrich) 54.
Lupinen, App. zum Entbittern (v. Maltzan und Böcker) 558*.
Lupinensamen, Alkaloide (Schmidt u. Gerhardt) 554. — Proteïde (Osborne und Campbell) 207.
Lupinidin (Berend) 360; (Ritthausen) 767.
Lupinin (Berend) 360; (Gerhard) 554; (Ritthausen) 767.
Lupininmethyljodid (Berend) 361.
Lupinus albus, Alkaloide (Soldaini) 313. 767.
Lutidin (Tombeck) 352.
Lutidindicarbonsäureäther (Claisen) 886.
Lysiden, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 83.

Madupit (Cross) 804.
Mälzerei, pneumatische (Jaeger) 1168*.
Mälzereitenne, elektrische (Jungbluth) 926*.
Magen, nüchterner, Sekret (Gintl) 209.
Mageninhalt, Best. der Salzs. (Sjöqvist) 530.
Magnesia, Verbb. mit Phosphors. (Struve) 97.
Magnesiumchlorid, gesättigte Lsgg., mit Kaliumsulfat (Loewenherz) 90. — Schmelzpunktserniedrigung (Van't Hoff u. Dawson) 86. — Wirkg. auf Haustiere Künnemann) 1190.
Magnesiumnitrid als Reagens (Snape) 225.
Magnesiumplatincyanür, Hydrate (Buxhoevden und Tammann) 1139.
Magnesiumpyrophosphat (Berthelot u. André) 15.
Magnesiumsalze, basische (Tassily) 1098.
Maische, Entschalen und Reinigen (Adam) 925*.
Maisedestin (Osborne) 594.
Maisproteose (Osborne) 594.
Majolikaimitationen, Darst. auf emailliertem Eisenblech (Schweizer und Söhne) 1086*.
Malachitgrün, sulfoniertes (Suais) 27.
Maleïnsäure (Dunlap und Phelps) 262. — Umlagerung (Wislicenus) 259.
Malignite vom Poobahsee (Lawson) 678.
Malonsäure (Massol) 543. — Elektrolyse (Petersen) 519.
Malonsäureäther, Oxymethylen- und Methenylderivv. (Claisen) 833; (Claisen u. Haase) 889.
Malonsäurederivate (Curtiss) 568.
Malonsäureester (Ruhemann) 21. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Malonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 735.
Maltodextrine (Lintner) 842.
Maltose (Lintner) 842. — Drehungsvermögen und Entwässerung (Ost) 695. — Lösungswärme (Brown und Pickering) 464.
Malz, Behandlung (Gfall) 925*. — Entkeim- und Putzmaschine (Rößler) 560*. — Zucker- und Stärkebildung (Reinitzer; Grüss) 903.
Malzbiere, Beurteilung (Meyer) 526.
Malzkaffee, Unters. (Kayser) 526.
Mandarin (Reverdin) 1122.
Mandeln, süfse, Pepton (Lemport) 979.
Mangan, Ferrocyanid (Stone und Van Ingen; Müller u. Mathews) 538. — Rolle bei gewissen Oxydationen (Livache) 332. — Trennung von Eisen (Brearley) 911. — qualitative Trennung (Cushmann) 434.
Manganbromür, Hydrate (Kusnetzoff) 329. 725.
Manganimolybdate (Péchard) 408.
Manganite (Dufau) 933.
Manganosalze, oxydierende Wirkung (Villiers) 177; (Bertrand) 177. 595.
Manganstahlgüsse, Zähemachen (Hadfield) 607*.
Manna, Gehalt an Malazitose (Orloff) 1068.
Mannithexylen (Welt) 180.
Margarine, Prüfung auf d. vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl (Soltsien) 1038.
Marzipan, Darst. aus bitteren Mandeln (Oetker) 925*. — Prüfung (Filsinger) 985. — Zus. (Soltsien) 1035.
Massengesetzstudien (Taylor) 87. 405.
Massenwirkungsgesetz (Kuriloff) 90.
Maté, Extrakt (Alexander-Katz) 536*.
Matégerbsäure (Kunz-Krause) 1196.
Maysin (Osborne) 594.
Mehlschokoladen (Filsinger) 781.
Mehlsorten, italienische, Zus. (Fabris und Severini) 782.
Melassen, Best. des spez. Gewichts (Boot) 230. — Entzuckern durch Bariumhydroxysulfid (Langen) 926*. — Entzuckern mittels gelben Bleioxyds (Wohl) 926*. — Entzuckerungsverfahren mittels Bariumhydroxysulfids (Herzfeld) 920. — Freiwillige Verbrennung (Crawley) 648.
Melezitose in der Manna (Orloff) 1068. — Molekularvolum (Pionchon) 343.
Mennige, Dissociation (Le Chatellier) 791.
Menthandiol (Ginsberg) 417.
Menthandioldiacetylester (Ginsberg) 417.

Menthantriol (Ginsberg) 417.
Menthen (Knoevenagel und Wiedermann) 701.
Menthendiol (Ginsberg) 417.
Menthenonsemicarbazon (Knoevenagel und Wiedermann) 701.
Menthocitronellalsemicarbazon (Wallach) 122.
Menthocitronellol (Wallach) 122.
Menthoglykol (Barbier u. Léser) 304. 305.
Menthol, schnelle Best. im Pfefferminzöl (Garfield) 918.
Mentholcarbonat, Darst. (Erdmann) 708.
Menthon (Knoevenagel und Wiedermann) 701; (Oddo) 759. — Überführung in Verbb. der Citronellalreihe (Wallach) 121.
Menthonamin (Oddo) 761.
Menthondicarbonsäure (Oddo) 759.
Menthonensäure (Wallach) 121.
Menthonensäureamid (Wallach) 121.
Menthonitril (Wallach) 121.
Menthonmonocarbonsäure (Oddo) 759.
Menthooxyhydrocitronellol (Wallach) 122.
Menthylacetat (Knoevenagel und Wiedermann) 701.
Menthylhydrazon (Kižner) 1069.
Menthyljodid (Knoevenagel u. Wiedermann) 701.
Merkaptodimethylmethylpenthiazolin (Kahan) 191.
Merkurihyponitrit, Darst. (Râу) 727.
Merkurilösungen, Einw. von Natriumhyponitrit (Ray) 726.
Merkurioanilin (Pesci) 482.
Merkuriodiphenylenmerkuriodiamin, Diacetat (Pesci) 483.
Merochinen, Derivv. (Koenigs) 128.
Mesitylen in amerik. Petroleum (Mabery) 258.
Mesitylendiazoniumsilbercyanid (Hantzsch und Danziger) 1180.
Mesitylendiketone (Weil) 271.
Mesitylenreihe, angebliche Umlagerungen (Meyer und Molz) 202.
Mesitylessigsäure (Meyer und Molz) 202.
Mesitylglyoxylsäure (Meyer und Molz) 202.
Mesitylmandelsäure (Meyer u. Molz) 202.
Mesityloxyd (Kjellin) 746.
Mesoweinsäure, neue Bildungsweise (Meissner) 339.
Mesoweinsäurebenzylimid (Meissner) 340.
Messing, Analyse auf elektrolytischem Wege (Hollard) 391. 983.
Metabrushit (Lacroix) 55.
Metalle, Abscheidung aus ihren Schwefelverbb. (Aktiengesellschaft für Zinkind. u. Liebig) 607*. — Elektrolytische Abscheidung aus milchsäurehaltigen Bädern (Jordis) 399*. — Extraktion (Siemens u. Halske) 399*. — Geschmolzene, Reinigung (Gauharon) 879*.
Metallgemische, chem. Gleichgewicht etc. (Nernst) 11.
Metalloxyde, elektrolyt. Darst. (Luckow) 399*.
Metallsilicide (Vigouroux) 931.
Metallsulfide, B. durch mechanische Einw. (Franck) 18.
Metaphosphorsäure (Berthelot u. André) 15.
Metawolframat (Sabanejeff) 331.
Meteoreisen von Forsith Co. (Cohen) 59.
Meteorit v. Laborel (Cohen) 682.
Meteoritenfall bei Madrid (Cohen) 682.
Methacetin (Frank und Merk) 913.
Methakrylsäure (Mjöen) 183.
Methan, Best. in der Grubenluft (Hankus) 987. — Einw. v. Kohlenoxyd (de Hemptinne) 1045.
Methenylaminothiophenol (Unger u. Graff) 1141.
Methenyl-bis-acetessigäther (Claisen) 835.
Methenylbisacetylaceton (Claisen) 838.
Methenylbismalonsäureäther (Claisen) 890.
Methenyl-bis-methylphenylpyrazolon (Claisen) 835.
Methenylphenyltolylamidin (Wheeler) 284.
Methode Friedel-Crafts (Verley) 1171.
Methoxyamidophenolchlorhydrat (Pfob) 971.
Methoxybenzoësäureäthylester (Fritzsch) 584.
Methoxybenzolsyndiazocyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Methoxybenzylidendiimidoacetessigsäurenitril (Mohr) 947.
Methoxybenzylidendiamidokrotonsäurenitril (Mohr) 947.
Methoxychinondioxim (Pfob) 971.
Methoxychinonmonoxim (Pfob) 970.
Methoxylphtalsäure (Freund und Göbel) 318.
Methoxymethylenacetessigäther (Claisen) 834.
Methoxymethylenacetylaceton (Claisen) 837.
Methoxymethylenmalonsäuremethyläther (Claisen) 890.
Methoxynaphtylakrylsäure (Rousset) 800.
Methoxynaphtylpropen (Rousset) 800.
Methoxyphenylacetylen (Reychler) 29.
Methoxyphenylphenpenthiazol (Kippenberg) 32.
Methoxyphenylpropiolsäure (Reychler) 29.
Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin, B. eines Thiazolderivv. (Birk) 278.
Methoxyphtalid (Fritsch) 585.
Methoxyphtalidcarbonsäure (Fritsch) 584.
Methoxyphtalidcarbonsäuremethylester (Fritsch) 584.
Methoxyphtalonsäure, Kondensationsprodd. (Fritsch) 585.
Methoxyphtalsäure (Fritsch) 585.
Methoxysulfaminbenzoësäure (Bromwell) 415. — Einw. v. Ätzkali (Walker) 415.
Methoxysulfamintoluylsäure (Shober und Kiefer) 295.

Methoxytoluol (Bromwell) 415.
Methoxytoluolsulfochlorid (Bromwell) 415.
Methoxytoluolsulfonamid (Bromwell) 415.
Methoxytoluolsulfonsäure (Bromwell) 415.
Methoxytrichlormethylphtalid (Fritsch) 584.
Methoxyxylolsulfonamid (Shober u. Kiefer) 294.
Methoxyxylolsulfonsäure (Shober u. Kiefer) 294.
Methoxyzimmtsäure (Reychler) 29.
Methoxyzimmtsäureäthylester(Reychler)28.
Methylacetat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. — Katalyse (Carrara und Rossi) 1068.
Methylacetophenoxim, jodwasserstoffsaures (Dunstan und Goulding) 22.
Methylacetylisoxazolonoxim (Scholl und Baumann) 110.
Methylacetylnaphtyltriazol (Pinner u. Salomon) 754.
Methylacetyltolyltriazol (Pinner) 758.
Methyladenin (Fischer) 1007.
Methyladipinsäurehydrazid (Etaix und Freundler) 798.
Methyläthersalicylsäuremethylester,Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Methyläthoxychlorpurin (E. Fischer) 1109.
Methyläthoxydichlorpurin (Fischer) 750.
Methyläthylalloxan (Pommerehne) 1047.
Methyläthylamidoacetal (Stoermer u. Brall) 187.
Methyläthylindolinon (Brunner) 1026.
Methyläthylisoxazolon (Uhlenhuth) 41.
Methyläthylketon, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Methyläthyloxythioharnstoff (Kjellin und Kuylenstjerna) 1002.
Methylalkohol, Best. kleiner Mengen (Nicloux) 916. — Dielektr. Verh. (Philip) 825. — Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 564. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246. — Elektrische Dissociation (Carrara) 91.
Methylalkoholpseudobaptisin (Gorter) 1077.
Methylamidocyklopentan (Markownikoff) 343.
Methylamidomethylpentansulfosäure (Kahan) 191.
Methylamidoorcin, Derivv. (Henrich) 27. 28.
Methylamidophenoxylessigsäureimidazol (Howard) 852.
Methylaminoaposafranin (O. Fischer und Giesen) 1150.
Methylaminobrompentan (Kahan) 191.
Methylaminochlorpentan (Kahan) 191.
Methylaminodichlorpurin (Fischer) 751.
Methylaminodioxypurin (Fischer) 752.
Methylaminooxypurin (E. Fischer) 1110.
Methylaminopropandiol (Piloty und Ruff) 833.
Methylaminopurin (Fischer) 752.
Methylanisylketon (Reychler) 29.
Methylapoharmin (O. Fischer) 1186.
Methylbenzoat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Methylbenzoparoxazin (Stoermer und Brockerhof) 354.
Methylbenzoylcarbinolacetat (Collet) 585.
Methylbenzylisoxazolon (Schiff u. Viciani) 105.
Methylbernsteinsäure (Montemartini) 730.
Methylbromcyklohexan (Knoevenagel und Tübben) 700.
Methylbutylcarbonsäure (Bergmann und Francke) 289; (Prenntzell) 290.
Methylbutylendiamin (Etaix u. Freundler) 798.
Methylbutylketon, Dieletrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Methylcarpaïn (Van Rijn) 554.
Methylchinolin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Methylchloräthyläther (Fileti und de Gaspari) 1104.
Methylchlorcyklohexan (Knoevenagel und Tübben) 700.
Methylchlorid (Fileti u. de Gaspari) 1104.
Methylchlorisoxazolin (Schiff und Viciani) 105.
Methylcumaron (Stoermer und Gieseke) 356.
Methylcyklohexan (Knoevenagel und Tübben) 700.
Methylcyklohexanol (Knoevenagel und Tübben) 700. — Acetylester (Knoevenagel und Tübben) 700.
Methylcyklohexanonsemicarbazon(Knoevenagel und Tübben) 700.
Methylcyklohexen (Knoevenagel u.Tübben) 700.
Methylykloh exanonsemicarbazon (Knoevenagel u. Schürenberg) 699.
Methylcyklohexendibromid (Knoevenagel) und Tübben) 700.
Methylcyklopentan (Markownikoff) 197.
Methylcyklopentane (Markownikoff) 196.
Methylcymylketon (Verley) 1181.
Methyldekadian (Kramers) 265.
Methyldesoxybenzoin (Collet) 26.
Methyldiäthoxychlorpurin (Fischer) 750.
Methyldiäthylamin (Freund) 315.
Methyldiaminobutan (Etaix u. Freundler) 798.
Methyldichloradenin (Fischer) 1008.
Methyldichlorbrenzkatechin (Bergmann u. Francke) 288.
Methyldiehlorpurin (E. Fischer) 1109.
Methyldihydrobenzoparoxazin, Synthese (Stoermer und Brockerhof) 354.
Methyldiketopentachlorhexen (Prenntzell) 290.
Methyldiketopentachlorhexenhydrat (Prenntzel) 290.
Methyldimethylindolinon (Brunner) 1025.
Methyldimethyloxyindolinon (Piccinini) 121.

Methyldimethylpyrrolidylammoniumjodid (Euler) 739.
Methyldioximidoäthylisoxazolonoxim (Scholl und Baumann) 109. 110.
Methyldioximidobutylisoxazolin (Scholl) 107.
Methyldioxyphenylcumarin (Bruni) 488.
Methyldioxypurin (Fischer) 750.
Methyldioxypurin (E. Fischer) 1109.
Methyldioxytriazin (Ostrogovich) 897.
Methylen, Darst. (Sudborough) 180.
Methylenbishydroorcin)Vorländer u. Kalkow) 482.
Methylenbishydroresorcin (Vorländer und Kalkow) 482.
Methylenchlorid, Hydrat (Villard) 242.
Methylendiacetylaceton (Scholtz) 1027.
Methylendibenzoësäuresulfinid (Eckenroth und Koerppen) 271.
Methylendioxyflavon (Friedländer u. Neudörfer) 119.
Methylendioxyphenylacetylen (Baude und Reychler) 270.
Methylendioxyphenylpropiolsäure (Baude u. Reychler) 270.
Methylendioxyzimmtsäureäthylester (Baude u. Reychler) 270.
Methylenharnstoff, angeblicher (Goldschmidt) 786; (Thoms) 787.
Methylenkaffeesäureäthylester (Baude und Reychler) 270.
Methylenrhamnonsäurelaktion (Weber und Tollens) 1107.
Methylformiat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246.
Methylfurol, Darst. (Votoček) 208. — Kondensation mit Phloroglucin (Votoček) 208.
Methylglycerinsäure, Elektrolyse (Pisarjevsky) 339. 659.
Methylglycidsäure, Elektrolyse (Pisarjevsky) 339. 659. — thermochem. Unters. (Pisarjevsky) 170.
Methylglyoxalosazon (Piloty u. Ruff) 832.
Methylguanidin (E. Fischer) 1110.
Methylguanin (E. Fischer) 1110.
Methylharmalin (O. Fischer) 1185.
Methylharmin (O. Fischer) 1185.
Methylharminsäure (O. Fischer) 1185.
Methylharnsäure (Fischer) 1005.
Methylheptenon (Barbier u. Léser) 301.
Methylheptenoncarbonsäure (Barbier und Léser) 301.
Methylhexamethylen (Markownikoff) 196. — Isomerisation (Zelinsky) 267. 344.
Methylhexamethylenalkohol (Zelinsky) 267. 344
Methylhexensäure (Barbier u. Léser) 544.
Methylhexensäureester (Barbier und Léser) 544.
Methylhexylketon, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Methylhydroresorcin (Vorländer u. Kalkow) 481.
Methylhydroxylaminopropandiol (Piloty u. Ruff) 832.
Methylhypoxanthin (E. Fischer) 1109.
Methylindol, Einw. v. Jodäthyl (Ciamician u. Plancher) 120.
Methylindolinon (Brunner) 1025.
Methylisochinolin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Methylisopropyläthylenmilchsäure (Pospjechoff) 572.
Methylisopropylakryls. (Pospjechoff) 572.
Methylisopropylcyklohexanol, Acetylderiv. (Knoevenagel u. Wiedermann) 701.
Methylisopropylcyklohexen (Knoevenagel u. Wedemeyer) 701.
Methylisopropylcyklohexenon (Knoevenagel u. Schürenberg) 699; (Knoevenagel u. Wiedermann) 701.
Methylisopropylcyklohexenonoxim (Knoevenagel u. Schürenberg) 699.
Methylisoxazolon (Uhlenhuth) 40. — Hydrazone (Schiff und Viciani) 106. — Kondensationsprodd. mit Aldehyden u. Aceton (Schiff u. Betti) 200. 896. — Phenylhydrazon (Schiff u. Betti) 201.
Methylitakonsäure (Kettner) 263.
Methyljodcyklohexan (Knoevenagel und (Tübben) 700.
Methyljodid, Hydrat (Villard) 242.
Methyljodoxychinolin-ana-sulfosäure (Claus u. Kaufmann) 494.
Methylketodihydrobenzothiazin (Unger und Graff) 1140.
Methylketohexamethylen (Zelinsky) 267.
Methylketol (Ciamician u. Plancher) 120.
Methylkohlensaures Magnesium (Szarvasy) 728.
Methylloretin (Claus u. Kaufmann) 498.
Methylmesakonsäure (Kettner) 263.
Methylmethenylphenylenamidin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Methylnaphtylamin (v. Pechmann u. Heinze) 485.
Methylnaphtylnitrosamid (v. Pechmann u. Heinze) 485.
Methylnitramin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 81.
Methylnitrildimethylsäureäthylesternonandisäureäthylester (Barthe) 521.
Methylnitroacetanilid (Wheeler, Barnes u. Pratt) 586.
Methylnitrocarbaminsaures Äthyl, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Methylnonendion (Barbier u. Léser) 543.
Methylnonenonsäure (Barbier u. Léser) 544.
Methylnonenonsäureäthylesterphenylhydrazon (Barbier u. Léser) 544.
Methylolaminopropandiol (Piloty u. Ruff) 832.
Methylolhydroxylaminopropandiol (Piloty u. Ruff) 335.
Methyloxäthylamin (Freund u. Göbel) 317.
Methyloxazolcarbonsäure (Oesterreich) 1023.

Methyloxazolin (Gabriel u. Eschenbach) 1107.
Methyloximidoacetylisoxazolonoxim (Scholl u. Baumann) 109. — Anhydrid (Scholl u. Baumann) 109.
Methyloximidoäthylisoxazolonoxim (Jovitschitsch) 1102; (Scholl) 107; (Scholl u. Baumann) 108.
Methyloximidoisoxalon (Jovitschitsch) 1102.
Methyloxyacetophenon (Nencki u. Stoehr) 480.
Methyloxyäthoxychlorpurin (Fischer) 750.
Methyloxychlorpurin (E. Fischer) 1109.
Methyloxydichlorpurin (Fischer) 750.
Methoxyphtalsäureanhydrid (Fritsch) 585.
Methyloxypurin (E. Fischer) 1109.
Methyloxythioharnstoff (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1002.
Methyloxyvaleriansäure, Lakton (Bergmann u. Francke) 289.
Methylpentachlordiketohexan (Bergmann u. Francke) 288.
Methylpentachlorketopenten (Bergmann u. Francke) 289; (Prenntzell) 290.
Methylpentachlorpentenoxycarbonsäure (Bergmann u. Francke) 289; (Prenntzell) 290.
Methylpentachlorpentenoxycyanid (Bergmann u. Francke) 289.
Methylpentamethylen (Markownikoff) 196. 343; (Zelinsky) 344.
Methylphenmorpholin (Stoermer u. Brockerhof) 355. — Synthese (Stoermer und Brockerhof) 354.
Methylphenyläthylenmilchsäure (Daïn) 348.
Methylphenylhydrazinbenzoylbenzamidin (Beckmann u. Sandel) 588.
Methylphenylisoxazolonimid (Walther und Schickler) 116.
Methylphenylpyrimidoncarbonsäureäthylester (Ruhemann u. Hemmy) 310.
Methylphosphorsäure, Chloranhydrid (Kowalewsky) 333.
Methylphysciol (Hesse) 772.
Methylpropylacetylen (Welt) 180.
Methylpropylamidoacetal (Stoermer und Prall) 188.
Methylpropylketon, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Methylpyrazin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Methylpyriculin (Oesterreich) 1024.
Methylpyridintricarbonsäure (Dobbie und Marsden) 133.
Methylpyroxoloncarbonsäureäthylester (Ruhemann) 21.
Methylpyrrolidin (Ciamician u. Piccinini) 478; (Euler) 739.
Methylpyrrolin (Ciamician und Piccinini) 479.
Methylrosindulin (Fischer u. Hepp) 769.
Methylschwefligsaures Magnesium (Szarvasy) 728.
Methylsulfid anorgan. Verbb. (Werner u. Maiborn) 462.
Methyltetrachlorbutincarbonsäure (Bergmann u. Francke) 289; (Prenntzell) 290.
Methyltetrahydrochinolin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Methylthebenol (Freund u. Michaels) 317.
Methylthiophenylketodihydrochinazolin (Mac Coy) 418.
Methyltoluidopropylphtalimid (Fränkel) 1145.
Methyltolylacetyltriazol (Pinner) 974.
Methyltolylketonanilid (Collet) 26.
Methyltrichlorbrenzkatechin (Prenntzell) 290.
Methyltrichlorbenzochinon (Bergmann und Francke) 288; Prenntzell) 290.
Methyltrichlorpurin (E. Fischer) 751. 1109.
Methyltrichlorpurine (Fischer) 750.
Methyltrimethylpyrrolidylammoniumjodid (Euler) 739.
Methylvinyldiacetonalkamin (Harries) 582.
Methylxylylketon (Guerbet) 411.
Methylzimmtsäure, Darst. (Daïn) 348.
Miargyrit, Darst. (Sommerlad) 829.
Mikroben, quantitative Bestimm. der Luft (Laptschinsky) 134.
Mikroklin, neues Vork. im Spessart (Philippi) 630.
Mikroorganismen, Verbreitung (Tichborne) 140.
Milch, abnorm zusammengesetzte (Weller) 210. — bakteriolog. Unterss. (Russell) 138. — Best. d. Caseïns (Denigès) 232; d. Fettes (Devarda) 151; der Trockensubstanz (Craandijk) 434. — Eindampfen zum Trocknen (Knoch) 924*. — Einw. von Bierhefe (Boullanger) 1011. — Eiweißkörper (Storch) 208. — Erforschung d. Käsestoffs (Lezé u. Fouard) 1056. — erhitzte, Gerinnungsursache (Bardach) 208. — fettreiche, Erzeugung (Soxhlet) 431. — Kryoskopie (Ponsot) 596. 866; (Carlinfanti) 153. — Nachweis der Borsäure (Farrington) 70. — phosphorsaurer Kalk (Vaudin) 1056. — Reichtum an mineralischen Bestandteilen (Vaudin) 423. — Reinigung (Backhaus und Cronheim) 141. — Übergang der Nahrungsfette (Winternitz) 620. — Struktur d. Fettkügelchen (Storch) 667. — Unterscheidung roher von gekochter (Ostertag) 143. — Vork. v. Alkohol (Weller) 527. — zersetzte, Wert des Stickstofffaktors bei der Analyse (Smetham und Ashworth) 505.
Milcharten, Oxydationserscheinungen (Dupony) 813.
Milchfett, Best. (Devarda) 151; (Arndt) 636. — Einfl. d. Fütterung (Bürki) 500.
Milchprüfer, Flensburger (Höft) 505.
Milchsäure, Acidität (Degener) 936. — Darst. (Kassner) 20. — Dielektrizitäts-

konstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Fabrikation u. Anw. (Claflin) 338.
Milchsäurereihe, Säuren (Massol) 543.
Milchzucker, Best. in d. Milch (Ortmann) 814.
Mineralfermente (Villiers) 177.
Mineralflecke, Entfernung aus Baumwollgeweben (Pentecost) 239.
Mineralien v. Alnö (Högbom) 602. — von Massachusetts (Emerson) 600. — Schmelzpunkt u. Ausscheidungsfolge in Ergufsgesteinen (Brauns) 1111. — Verh. zu d. Röntgen'schen X-Strahlen (Doelter) 598.
Mineralöle, Löslichkeit in absolutem Alkohol (Aisinman) 397. 437. — Raffinierung mit Wasserglas (Michler) 1040.
Mineralogische Mitteilungen über Stromboli (Bergeat) 1192.
Mineralquellen der Schweiz (Wittlin) 871.
Mischapparat (Zarges) 605*. — Aufhängung v. Kühl- u. Heizrohren (Bergreen) 926*.
Mischkaffee (Soltsien) 1035.
Mischkrystalle, Löslichkeit (Fock) 710.
Mocayaöl, Paraguayisches (de Negri und Fabrice) 1054.
Mörtel, alter, Prüfungen (Wagner) 919.
Molekulardepression v. Gemischen zweier Nichtelektrolyten (Wilderman) 459. — Gesetz (Wilderman) 464.
Molekulardrehungen optisch-aktiver Salze (Crompton) 88. 561.
Molekulargröfse anorgan. Salze (Werner) 461. — Best. (Beckmann) 83.
Molekularkonstitution flüssiger und fester Körper (v. Jüptner) 692.
Molekularrefraktion gel. Salze und Säuren (Gladstone u. Hibbert) 459. 561. — verdünnter Salzlsgg. (Dijken) 883.
Molekularstruktur, Beziehung zum Absorptionsspektrum (Spring) 8.
Molekularvolum der Fll., Gesetze (Nasini) 1046. — v. Fll., neuere Gesetze (Nasini) 931.
Molybdän, Darst. (Guichard) 470. — Zustand im Eisen (Carnot u. Goutal) 538.
Molybdänate, geschwefelte (Weinland und Sommer) 470.
Molybdänit, Krystallisation (Brown) 630.
Molybdänsäureanhydrid, Reduktion durch H (Guichard) 407. 470.
Molybdate, Einw. v. schwefliger S. (Rosenheim) 830.
Monazit, Anw. zur Gewinnung v. Thorium (Nitze) 1112. — v. Idaho (Lindgren) 600.
Monazitsand, Verarbeitung (Fronstein und Mai) 1087*.
Moor, Phoshor- u. Schwefelverbb. (Schmoeger) 1080. — Vork. von schädlichen Schwefelverbb. (Claessen) 51.
Morphenol (Vongerichten) 1184.
Morphenolmethyläther (Vongerichten) 1184.
Morphin (Freund) 314. — Best. im Opium (Montemartini und Trasciatti) 1164. — Einw. d. galvanischen Stromes (Pommerehne) 555. — Lokalisation im Organismus (Antheaume u. Mouneyrat) 368. — N-freie Spaltungsprodd. (Vongerichten) 1183. — Verh. zu reiner Schwefelsäure (Sergejeff) 664.
Morphol (Vongerichten) 1184.
Morphothebaïnjodmethylat (Herzig und Meyer) 767.
Moschus, künstl., Darst. (Fabriques de Prod. Chim. etc.) 1166*.
Most, Einfl. auf die Gärung (Gelm) 507. — Gärungsverss. (Berlese) 991. — Sterilisierung mit Formalin (Gelm) 507.
Mukobromylbromid, Einw. v. Aluminiumchlorid u. Benzol (Dunlap) 570.
Mukochloroximanhydrid (Hill und Allen) 572.
Mukochlorylchlorid, Einw. v. Aluminiumchlorid u. Benzol (Dunlap) 570.
Mukophenoxybromoximäthylester (Widtsoe) 570.
Mukophenoxybromoximanhydrid (Widtsoe) 570.
Mukophenoxybromsäure, Oxim (Widtsoe) 569.
Mukophenoxybromsäuremethylester (Widtsoe) 570.
Mukophenoxychloroximanhydrid (Widtsoe) 570.
Mukophenoxychloroximmethylester (Widtsoe) 570.
Mukophenoxychlorsäure, Oxime (Widtsoe) 569.
Mukophenoxychlorsäuremethyläther (Widtsoe) 570.
Multirotation, Ursache (Brown u. Pickering) 169. 464.
Munkrudit (Igelström) 378.
Muskelkraft, Quelle (Frentzel) 779.
Mussivgold, Darst. (Lagutt) 727.
Myreen (Power u. Kleber) 42.
Myricetin (Perkin) 1047.
Myristinsäure (Schimmel & Co.) 1076.
Myrrha (Tucholka) 428.

Nagyágit (Priwoznik) 54.
Nahrungsfett, Resorption unter d. Einfl. d. Karlsbader Mineralw. (Kraus) 529.
Nahrungsfette, Übergang in d. Milch (Winternitz) 620.
Nahrungsmittel, Prüfung (Fischer) 228. — Untersuchung (Lam) 907; (Schaffer) 908; (Woy) 984; in Altona (Reinsch) 907.
Naphtabildende Prozesse (Charitschkoff) 213.
Naphtalazin (Pinner u. Salomon) 755.
Naphtalin, Löslichkeit in Dämpfen (Talmadge) 405. — Triderivv. (Armstrong u. Wynne) 551.
Naphtalinazooxynaphtochinon (Kehrmann u. Goldenberg) 858.

Naphtalinreihe, Sulfonketon (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtalinsulfonsäure, Methyl- u. Dimethylamid (Schey) 490.
Naphtalinsulfosäurechlorid (Schey) 490.
Naphtalinsyncyanide (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Naphtalinsyndiazocyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Naphtene, Bildung (Engler u. Lehmann) 1046.
Naphtenylamidin (Lossen u. Grabowsky) 950.
Naphtenyldioxytetrazotsäure (Lossen u. Grabowski) 950.
Naphtenylhydrazin (Pinner u. Salomon) 753.
Naphtenylimidoäther, Derivv. (Pinner) 974.
Naphtimidoäther, Derivv. (Pinner u. Salomon) 753.
Naphtochinon (Blumenfeld u. Friedländer) 203.
Naphtoëaldehyd (Rousset) 800.
Naphtofuran (Stoermer u. Gieseke) 356.
Naphtofurancarbonsäure (Stoermer u. Gieseke) 356.
Naphtofurane (Hesse) 186.
Naphtoketocumaran, Kondensationsprodd. (Ullmann) 307.
Naphtol, Sulfoss. (Friedländer u. Taussig) 305. — Unterscheidung v. α- u. β- (Leger) 126.
Naphtoläthyläther, Einw. v. Äthyloxalylchlorid in Ggw. v. $AlCl_3$ (Rousset) 799.
Naphtolazobenzylanilin (Birk) 279.
Naphtolazobenzylphendihydrotriazin (Birk u. Lehrmann) 277.
Naphtolazobenzylphenylnitrosamin (Birk) 279.
Naphtolazobenzylthiotetrahydrochinazolin (Birk u. Lehrmann) 277.
Naphtolazobenzyltolylnitrosamin (Birk) 279.
Naphtoldioxim (Nietzki u. Knapp) 124.
Naphtole, Acetaläther (Stoermer u. Gieseke) 355.
Naphtolfurazan (Nietzki u. Knapp) 124.
Naphtolgrün B. (Reverdin) 448.
Naphtolsulfosäuren, Diazo- u. Tetrazoverbb. (Farbenfabriken) 1062.*
Naphtophenosafranin, Salze (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 353.
Naphtophenosafraninchlorid (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 353.
Naphtoxylacetal (Hesse) 186; (Stoermer u. Gieseke) 355.
Naphtoxylacetaldehydhydrat (Stoermer u. Gieseke) 355.
Naphtoxylacetonitril (Stoermer u. Gieseke) 356.
Naphtoylhydrazid (Pinner u. Salomon) 754.
Naphtylakrylsäure (Rousset) 800.
Naphtylamindisulfosäure (Friedländer u. Taussig) 307.
Naphtylamindisulfosäure, Darst. aus α-Nitronaphtalin u. schwefligsauren Salzen (Farbwerk) 455.*
Naphtylaminosäure (Balbiano) 489.
Naphtylendiamin (O. Fischer u. Giesen) 1151.
Naphtylendiaminderivv., Darst. (Kalle & Co.) 1167.*
Naphtylensulfonaceton (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylhydrazon (Schiff u. Viciani) 106.
Naphtylhydroxylamin, Einw. von SO_2 (Bretschneider) 37.
Naphtylidennaphtoylhydrazid (Pinner u. Salomon) 755.
Naphtylmaleïaminsäure (Dunlap u. Phleps) 268.
Naphtylphenylsulfonacethydrazon (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtylphenylsulfonaceton (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtylphenylsulfonacetoxim (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtylpropen (Rousset) 800.
Naphtylpropencarbonsäure (Rousset) 800.
Naphtylpropenpikrat (Rousset) 800.
Naphtylsulfonacetamin (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfonacethydrazon (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfonaceton (Troeger und Bolm) 126.
Naphtylsulfonacetonphenylmerkaptol (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfonacetoxim (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfondibromaceton (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfonmonobromaceton (Troeger u. Bolm) 125.
Naphtylsulfonpropylensulfid (Tröger) 953.
Naphtylsulfonpropylenthioglykol (Tröger) 953.
Naphtyltetrazol (Pinner u. Salomon) 754.
Naphtylsulfonacethydrazon (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtyltolylsulfonaceton (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtyltolylsulfonacetonamin (Troeger u. Bolm) 126.
Naphtyltolylsulfonacetoxim (Troeger u. Bolm) 126.
Natrium, Reinigung (Murmann) 94.
Natriumacetylene, Bildungswärme (de Forcrand) 19. — thermische Unters. (Matignon) 19.
Natriumacetylmethylheptenon, Einw. v. Monochloressigester (Barbier u. Léser) 548.
Natriumammoniumtartrat (Van Leeuwen) 185.
Natriumfluorid $2NaF.ZrF_4$ (Wells u. Foote) 94.
Natriummalonsäureäthylester, Wechsel-

wrkg. mit Äthylendichlorid (Lean u. Lees) 541. 781.
Natriumnitrat, käufliches, Wertbest. (Pauli) 385.
Natriumnitrid, Benutzung zu qualitativen Trennungen (Wynkoop) 71.
Natriumnitrohydroxylamin (Angeli) 1097.
Natriumthiosulfat, Titration mit Jodsulfat (Walker) 805.
Natronhydrat, Abscheidung (Graff) 156.*
Nebenschilddrüsen, Ggw. v. Jod (Gley) 620.
Negativpapier, abziehbares (Wellington) 560.*
Nelkenöl (Erdmann) 951.
Neophranin (Hesse) 772.
Nephelinsyenitgebiet d. Insel Alnö, Gangesteine (Sahlbom) 681.
Neusolidgrün (Gnehm u. Bänziger) 205.
Neutoluylenbraun (Reverdin) 1122.
Neutralisationswärme v. Säuren u. Basen in verdünnter wssr. Lsg. (Crompton) 88. 563.
Nickel, Arsenverbb. (Rammelsberg) 725. — Best. im Stahl (Ducru) 911. 983. — — elektrolytische Abscheidung (Foerster) 876; aus wss. Lsgg. (Foerster) 1120. — elektrolytische Trennung vom Eisen (Ducru) 911. 983. — geschmolzenes, Leichtflüssigkeit (Garnier) 831. — Legierungen (Riche) 911. — Nachw. in Ggw. v. Kobalt (Cavalli) 684. — qualitative Trennung (Cushman) 434. — Trennung v. Eisen (Brearley) 581; (Pinerùa) 684; v. Kobalt (Pinerùa) 684. — Zustand im Eisen (Carnot u. Goutal) 587.
Nickelbromür, Hydrate (Bolschakoff) 331. 726.
Nickelite (Dufau) 938.
Nickelsulfate, gemischte (Scott) 99.
Niederschläge, elektrolytische, Ablösen (Nufsbaum) 155.*
Nikotin, Jodmethylate (Pictet u. Genequand) 862. — Nachw. geringer Mengen (Přibram u. Glücksmann) 618.
Nikotinisomonochlormethylat (Pictet u. Genequand) 863.
Nikotinsäure (Edinger) 1143.
Nitramid (Hantzsch) 283. — Konst. (Thiele) 282. — Leitfähigkeit (Baur).
Nitramine, aliphatische (Franchimont) 477.
Nitraniline (Rupe) 285.
Nitranilinrot (Liebmann) 228.
Nitrate, Einw. verdünnter HNO_3, H_2SO_4, HCl u. H_3PO_4 in Gg. von Äther (Tanret) 13.
Nitrifikation (Dehérain) 624.
Nitrite, Best. (Grützner) 384; im W. (Baudet u. Jandrier) 65. — Darst. (Knop) 878.* — empfindliche Rk. (Riegler) 218.
Nitroacetanilid (Wheeler, Barnes u. Pratt) 587. — Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Nitroacetylaminobenzoësäure (Rupe) 285.
Nitroacetylphenylendiamin (Gallinek) 758.
Nitroäthanol (Henry) 1100.
Nitroalkohole (Henry) 337. 1000.
Nitroamidophenolsulfosäure, Überführung in blaue, beizenstärkende Monoazofarbstoffe (Ges. f. chem. Ind.) 967.*
Nitroamidophenoxylessigsäure (Howard 852.
Nitroaminobenzoësäure (Rupe) 285.
Nitroanisenyltetrazotsäure (Lossen u. Kirschnick) 1023.
Nitroanthrachinon (Graebe u. Blumenfeldt) 127.
Nitrobarbitursäure (Holleman) 266.
Nitrobenzalbenzylphenylhydrazon (Minunni) 899.
Nitrobenzaldehyd, Kondensationsprod. mit Nitroanilin (Walther u. Kausch) 940. — Reduktion (Kirpal) 349.
Nitrobenzamid (Taverne) 1146.
Nitrobenzamidin (Pinner) 974.
Nitrobenzenylhydrazidin (Pinner) 975.
Nitrobenzenyltetrazotsäure (Lossen u. Statius) 1022.
Nitrobenzhydrazid (Curtis u. Reinke) 364.
Nitrobenzhydroxamsäure (Holleman) 487.
Nitrobenzylidenmethylisoxazolon (Schiff u. Betti) 200.
Nitrobenzimidoäther, Derivv. (Pinner) 974.
Nitrobenzoësäureester (Walther u. Schickler) 115.
Nitrobenzoësäuresulfinid, Ammoniumsalz (Remsen u. Gray) 273.
Nitrobenzol, Dielktr. Verh. (Philip) 325. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Einw. von Licht (Friswell) 547. — Einw. von Na (Löb) 346. — F., Kp. und D. (Friswell) 547. 615.
Nitrobenzolazoacetessigester (Kjellin) 730.
Nitrobenzolazooxynaphtochinon (Kehrmann u. Goldenberg) 858.
Nitrobenzoldiazocyanide (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Nitrobenzoylamidonaphtylanilin (Muttelet) 484.
Nitrobenzoylamidophenylanilin (Muttelet) 484.
Nitrobenzoylamidotolylanilin (Muttelet) 484.
Nitrobenzoylanthragallol (Bamberger und Böck) 618.
Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure (Hollemann) 486.
Nitrobenzoylsuperoxyd (Vanino) 896.
Nitrobenzylacetamid, kryoskop. Verhalten (Auwers) 514.
Nitrobenzylalkohol, Einw. von Stickstofftetroxyd (Cohen u. Harrison) 744.
Nitrobenzylidendiamidokrotonsäurenitril (Mohr) 947.
Nitrobenzylidendiimidoacetessigsäurenitril (Mohr) 947.
Nitrobenzylisonitraminmethyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.

Nitrobenzylnitramin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Nitrobenzylnitraminmethyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Nitrocampher (Lowry) 550.
Nitrochlorbenzoësäure (Rupe) 286.
Nitrochlorbenzoësäureäthylester (Rupe) 286.
Nitrocumaron (Stoermer u. Richter) 853.
Nitrocyanbenzolsulfochlorid (Remsen und Gray) 273.
Nitrocyanbenzolsulfonamid (Remsen und Gray) 273.
Nitrocyanbenzolsulfonanilid (Remsen und Gray) 273.
Nitrocyanbenzolsulfonsäure, Ammoniumsalz (Remsen u. Gray) 273.
Nitrodiaminotriphenylmethane, Umwandlung in Fuchsine (Prud'homme) 416.
Nitrodiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Nitrodiazobenzole, Einw. auf Methylalkohol (Weida) 414.
Nitrodiazobenzolmethyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Nitrodiazobenzolnitrat (Weida) 414.
Nitrodiazobenzolsäure (Bamberger) 103. 104. — Methylester (Bamberger) 104. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Nitrodiazobenzolsäuremethylester (Bamberger) 103.
Nitrodiazobenzolsulfat (Weida) 414.
Nitrodiazotoluolsäure (Bamberger) 104.
Nitrodichlorbenzaldehyd, Derivv. (Gnehm u. Bänziger) 204. 205.
Nitrodichlorbenzaldehydhydrazon (Gnehm u. Bänziger) 204.
Nitrodichlorbenzaldoxim (Gnehm u. Bänziger) 204.
Nitrodichlorbenzoësäure (Gnehm u. Bänziger) 204.
Nitrodichlorbenzylidenanilin (Gnehm und Bänziger) 204. 205.
Nitrodihydroxymethylpyridin (Lapworth u. Collie) 490.
Nitrodimethylamidobenzaldehyd, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 455*.
Nitroformanilid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Nitroformtoluid, kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Nitrogruppe, volum. Best. in organ. Verbb. (Young u. Swain) 1162.
Nitroguajakol (Rupe) 1142.
Nitrogurete (Pauli) 790.
Nitroharnstoff, Leitfähigkeit (Baur) 465.
Nitrohydroxylaminsänre (Angeli) 1093.
Nitrohydroxypikoline, Darst. (Lapworth u. Collie) 490. 593.
Nitroisobutylglycerin, tertiäres, Reduktion (Piloty u. Ruff) 384.
Nitroisobutylglykol (Cesàro) 179; (Piloty u. Ruff) 832.
Nitroisohexanol (Henry) 337.
Nitroisopentanol (Henry) 337.
Nitroketone (Zincke) 940.
Nitrokörper, aromatische, Reduktion (Kirpal) 349. — Gelatinieren (Bielefeld) 928*.
Nitromethylcyklopentan (Markownikoff) 197.
Nitromethylphenmorpholin (Stoermer und Brockerhof) 355.
Nitromethyltoluidin (Bamberger) 104.
Nitronaphtaline (Krug u. Blumén) 551.
Nitronitrobenzanilid (Lauth) 285.
Nitrooxalotriamminkobalt (Werner) 795.
Nitrooxybenzaldehyd (Walther u. Kausch) 940.
Nitroxymethylcumarin (Biginelli) 1148.
Nitropentanol (Henry) 337.
Nitrophenacetole (Stoermer u. Brockerhof) 354.
Nitrophenetol (Piutti) 293.
Nitrophenol, kryoskop. Verh. (Ampola u. Rimatori) 464.
Nitrophenonaphtoxazon (Kehrmann und Gauhe) 859.
Nitrophenylacetamid (Taverne) 1146.
Nitrophenyläthylnitramin (Bamberger) 104.
Nitrophenylazohydroxyamidopropionsäure (Bamberger u. Renauld) 1051.
Nitrophenylazohydroxybenzylamid (Bamberger u. Renauld) 1051.
Nitrophenylazohydroxymethylamid (Bamberger u. Renauld) 1051.
Nitrophenylazomethoxymethylamid (Bamberger u. Renauld) 1051.
Nitrophenylcarbaminsäuremethylester (Folin) 23.
Nitrophenylharnstoff (Folin) 24.
Nitrophenylhydrazidobenzoësäureäthylester (Rupe) 286.
Nitrophenylindazolon (Rupe) 286.
Nitrophenylisocyanat (Folin) 24.
Nitrophenylmethylnitramin (Bamberger) 104.
Nitrophenylnitrobenzoylharnstoff (Folin) 23. 24.
Nitrophenylpentachloräthan (Biltz) 575.
Nitrophenylpropionamid (Taverne) 1146.
Nitrophenyltetrazol (Pinner) 975.
Nitropiperidin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Nitropropanol (Henry) 337.
Nitrosalicylsäure (Rupe) 286; (Stoermer u. Richter) 853.
Nitrosazimidoverbindungen (Willgerodt) 293.
Nitrosoäthylurethan, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Nitrosobakterium mit neuen Wuchsformen (Rullmann) 134.
Nitrosobenzaldehyd (Kirpal) 349.
Nitrosobenzol, Einw. von Diazomethan (v. Pechmann) 1139. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.

Nitrosobenzoylbenzenylhydrazidinchlorhydrat (Pinner) 945.
Nitrosocarpaïn (Van Rijn) 554.
Nitrosodisulfonsäure, blaue (Sabatier) 790.
Nitrosoguajakol (Pfob) 971.
Nitrosohydroxylamine, Verwandlung in untersalpetrige Säure (Hantzsch) 1058.
Nitrosomalonyldiäthylharnstoff (Sembritzki) 735.
Nitrosonaphtolsulfosäure (Friedländer und Taussig) 306.
Nitrosotertiärisobutylglycerylhydroxylamin (Piloty u. Ruff) 335.
Nitrosulfobenzoësäure, isomere Chloride (Remsen u. Gray) 272.
Nitrosulfobenzoësäurechlorid (Remsen und Gray) 272.
Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan (Prud'homme) 416.
Nitrothionaphten (Komppa) 270.
Nitrotoluidin (Bamberger) 104.
Nitrotoluol (The Clayton Aniline Comp.) 968*.
Nitrotrijodäthylen (Biltz) 179.
Nitrourethan, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83. — Leitfähigkeit (Baur) 465.
Nomenklatur d. organ. Chemie (Istrati) 884.
Nonomethylendiamin (Solonina) 848.
Nonomethylendiharnstoff (Solonina) 849.
Norhemipinsaure Salze (Salzer) 38.
Noritische Gesteine von Ivrea (van Horn) 1199.
Normalheptylen (Welt) 180.
Northebenol (Freund) 315; (Freund und Michaelis) 317.
Northebenoljodhydrin (Freund u. Michaelis) 317.
Nucleïnartige Verbindungen, Verbb. im Holzgewebe (Guérin) 594.
Nukleoproteïde, Bedeutung für d. oxydative Leistung d. Zelle (Spitzer) 424.
Nutrol 708.
Nutrose (Brandenburg) 866.

Oberflächenkondensator (Hähnlein) 1083*.
Obstmoste, Sterilisation (Rosenstiehl) 76.
Öfen mit ununterbrochenem Brennkanal, Verschlufs (Matern) 608*.
Öl, Abscheidung aus animalischen Substanzen (The Fish Utilization) 923*. — ätherisches, d. Angosturarinde (Beckurts und Tröger) 951. 1076; von Monarda fistula (Kremers; Melzner u. Kremers) 41; von Monarda punctata (Schumann u. Kremers) 42; d. Sassafrasrinde u. d. Sassafrasblätter (Power u. Kleber) 42.
Öle, ätherische (Wallach) 121; (Schimmel & Co.) 1076; Best. in destillierten Wässern (Beckurts u. Frerichs) 716; Best. d. Phenole (Kremers u. Schreiner) 147; neue Unters. (Gerber) 1186; Wasserdampfdestillation (Junghahn) 722. — Best. d. Acidität (Bracci) 985. — Einw. von Brom, Temperaturerhöhung (Bromwell und Meyer) 914. — fette, Spontanemulgierung (Loewenthal) 619. — aus dem Liman-Moor bei Odessa (Rosenthal-Rapp) 559*. — Reinheitsgrad (Holde) 1122. — Reinigung (The Cleveland etc.) 558*. — thermische Bromprobe (Archbutt) 227.
Ölpresse (Thomas u. Veithen) 1126*.
Önanthylidenchlorid (Welt) 180.
Ofen, elektrischer (Deuther) 155*; (Sohon) 1090. — röhrenförmiger elektrischer (Helbig) 1.
Ofensystem aus mehreren Ringkammern (Neudecker) 922*.
Oktamylybdänsaure Salze (Rosenheim) 830.
Oktandial, Dioxim (Baeyer) 729.
Oktanoylbenzol (Meyer u. Scharvin) 759.
Oktaspartanilide (Schiff) 1104.
Oktaspartid (Schiff) 1103.
Oktaspartidphenylhydrazid (Schiff) 1104.
Oktasparts. (Schiff) 1103.
Oktospoeushefe (Beijerinck) 868. 1011.
Olefine, Bildg. (Engler u. Lehmann) 1046.
Oleïnsäure, Umwandlung in Kerzenmaterial Lewkowitsch) 184.
Oleorefraktometer (Burford) 232.
Olivenöl, Dielektrizitätskonstante (Dewar u. Fleming) 564. — industrielles (Blarez) 152. — Jodzahl (Bach) 230. — v. Puglia (Canzoneri) 782.
Oophorin (Seyda) 807.
Opal (Lunge u. Millberg) 483.
Opium, Analyse (Moerk) 917. — Best. d. Morphiums (Montemartini u. Trasciatti) 1164. — Nachw. u. quantitative Ermittelung d. Stärke (Kebler u. Lawall) 985.
Orchideenknollen (du Sablon) 499.
Orcin (Zopf) 956.
Orcinsäure, Hydrierung (Vorländer u. Kalkow) 481.
Orendit (Cross) 804.
Organe, menschliche, Mineralbestandteile (v. Moraczewski) 778.
Organische Säuren, Synthese (v. Miller) 796. — Stoffe, Trocknen (Parsons) 225. — Substanz, Zerstörung bei toxikolog. Unterss. (Villiers) 397.
Orthoantimonsäure (Delacroix) 996.
Orthoform (Einhorn u. Heinz) 671.
Orthokieselsäure (Norton u. Roth) 1096.
Orthoklas, bariumhaltiger (Högbom) 602.
Osmotische Systeme, Veränderlichkeit (Trevor) 405.
Osmotischer Druck, Best. (Noyes u. Abbot) 90. — Theorie (Crompton) 87. 562.
Osyritrin (Perkin) 1047.
Ouwarowit v. d. Insel Skyros (Lacroix) 56.
Oxäthylbenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.

Oxäthylcarbaminsäureanhydrid (Gabriel u. Eschenbach) 1107.
Oxaladinpinsäureester (Wislicenus und Schwanhäusser) 892.
Oxalessigester (Müller) 478. — (Schiff u. Batini) 660. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxalisallylentetracarbonsäureester (Wislicenus u. Schwanhäusser) 892.
Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat (Werner) 795.
Oxalpropionsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxalsäure, Acidität (Degener) 936. — Einfl. in Futterstoffen (v. Nathusius) 961. — Elektrolyse (Petersen) 519. — Oxydierbarkeit im Organismus (Giunti) 1032. — Ursachen d. Auftretens in d. geschiedenen Säften (v. Kries) 921.
Oxalsäurediäthylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxalsäuredimethylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxalsäureester, Synthese ringförmiger Verbb. (Wislicenus u. Schwanhäusser) 892.
Oxalsäurereihe, die normalen und zweibasischen Säuren (Massol) 548.
Oxanthranol (Haller u. Guyit) 591.
Oxazimidoverbindungen (Willgerodt) 293.
Oxazinfarbstoffe, grüne beizenfärbende, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 511*.
Oxaznitrosoverbindungen (Willgerodt) 293.
Oxime, Molekularumlagerung (Comstock) 297.
Oximidomethylisoxazolonxim (Scholl) 107.
Oximidomethyloximidoacetylisoxazolonoxim (Scholl u. Baumann) 110.
Oximidoverbindungen, Umlagerung (Beckmann) 587.
Oxyaceton, Oxim (Piloty u. Ruff) 882.
Oxyacetophenon (Friedländer u. Neudörfer) 118; (Nencki u. Stoehr) 480.
Oxyallylphenylthioharnstoff (Beckmann u. Schoenermark) 705.
Oxyamylbenoësäure (Ciamician u. Silber) 319. 362.
Oxyamylhexahydrobeezoësäure (Ciamician u. Silber) 319. 320. 362.
Oxyamyltetrahydrobenzoësäure (Ciamician u. Silber) 320.
Oxyanisylphenylharnstoff (Beckmann und König) 704.
Oxybehensäure (Fileti) 1101.
Oxybenzalbenzylphenylhydrazon (Minunni) 899.
Oxybenzalindandione (v. Konstanecki und Laczkowski) 853.
Oxybenzoësäure, Derivv. (Auwers) 273.
Oxybenzylidenacetophenon (Wislicenus) 261.
Oxybenzylidenamidobenzylidenphenylhydrazon (Walther u. Kausch) 939.
Oxybenzylphenylharnstoff (Beckmann und Schoenermark) 703; 702.
Oxybenzylphenylthioharnstoff (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Oxycampher, Darst. (Farbwerke) 157*.
Oxycellulose (Bull) 738. — (Vignon) 843.
Oxychinolin (Edinger) 1143.
Oxychinolin-ana-sulfanid (Claus u. Kaufmann) 493; (Claus u. Baumann) 492. (Claus u. Kaufmann) 493.
Oxycykloheptancarbonsäure (Buchner) 728.
Oxydation, induzierte (Jorissen) 724. — langsame, Rolle der Peroxyde (Bach) 828.
Oxydationen durch Lakkase, Mitwrkg. d. Mangans (Bertrand) 47. 369.
Oxydationsverfahren (Villiers) 177. 517.
Oxydecylsäure (Wallach) 122.
Oxydiacetylphenylendiamin (Kehrmann u. Betsch) 846.
Oxydiaminschwarz (Reverdin) 448.
Oxydiaminviolett (Reverdin) 1122.
Oxydichlorpurin (Fischer u. Ach) 1002. — (Fischer) 1004. 1005.
Oxydierende Stoffe bei Lebewesen (Bourquelot) 45.
Oxydihydromerochinen (Koenigs) 129.
Oxydimethyltricarballylsäure, Laktone. (Baeyer u. Villiger) 857.
Oxydimorphin (Pommerehne) 555.
Oxydiphenylglyoxazolantimonit(Causse)112.
Oxydiphenylharnstoff (Beckmann und Schoenermark) 704.
Oxydiphenylthioharnstoff (Beckmann und Schoenermark) 704.
Oxyhämoglobin, Best. im Blute (Wróblewski) 532.
Oxyheptansäure (Fichter u. Gully) 838.
Oxyhexyläthylthioharnstoff (Kahan) 192.
Oxyhexylamin, Kondensation (Kahan) 192.
Oxyhexylphenylthioharnstoff (Kahan) 192.
Oxyhydrochinon, Methyläther (Pfob) 971.
Oxyhydrocitronellol (Wallach) 122.
Oxyisovaleriansäureanilid (Bischoff) 1049.
Oxyketone (Zincke) 940.
Oxylupinin (Berend) 361.
Oxymethyladipinsäure (Fichter u. Langguth) 838.
Oxymethylenacetessigester (Claisen) 834. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxymethylenacetessigsäuremethyläther, Anilid (Claisen) 835.
Oxymethylenacetylaceton, Anilid (Claisen) 837. — Benzoat (Claisen) 837.
Oxymethylenbenzylcyanid (Walther und Schickler) 115. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248. — Einw. v. Hydroxylamin (Walther u. Schickler) 116.
Oxymethylencampher, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Oxymethylenmalonsäureäther (Claisen) 890.

Oxymethylenmalonester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxymethylenphenylessigester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Oxymethylenverbindungen (Claisen) 883. 889.
Oxymethylenzimtsäureäthylester (Reyehler) 29.
Oxymethylphenylthioharnstoff (Beckmann u. Schoenermark) 705.
Oxynaphtochinondioximanhydrid (Nietzki u. Knapp) 124.
Oxynaphtoëdisulfosäure (Friedländer und Taussig) 306.
Oxyphenylacetimidoäther (Pinner u. Goebel) 756.
Oxyphenylamidobenzyltetrahydrochinazolin (Birk u. Lehrmann) 278.
Oxyphenylendiamin (Kehrmann u. Betsch) 846.
Oxyphenyltoluoxazol (Henrich) 27.
Oxypiperidincarbonsäuren, acidylierte, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 654*.
Oxypiperidincarbonsäurederivate, Darst. aus Tropinon (Chem. Fab. auf Aktien) 157*.
Oxyproteïnsäure (Bondzynski u. Gottlieb) 619.
Oxyproteïnsäure als Harnbestandteil (Töpfer) 956.
Oxypurin (Fischer u. Ach) 1003.
Oxysantonin, Konstitutionsformel (Lo Monaco) 665. — Phenylhydrazon (Lo Monaco) 665.
Oxytetrazotsäuren (Lossen) 948. 1020. 1022.
Oxythioharnstoff, aliphatische Abkömmlinge (Kjellin u. Kuylenstjerna) 1001.
Ozon (Bourquelot) 45; (Stelzer) 406.
Ozonapparate (Beanes) 173.
Ozonide (Bourquelot) 45.

Palmitinanilid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Palmitinsäure, Bildg. bei d. alkoholischen Gärung (Taverne) 48.
Palmitinsäureheptylester (Welt) 180.
Papaverinsäure (Kirpal) 972.
Papaverinsäuremethylester (Kirpal) 972.
Papier, Anstrichfarbe (Wolberg) 927*.
Papierfabrikation (Albert) 1088*.
Papiermaschinen, Siebwalze (Kufferath) 535*.
Paracaseïn, Löslichkeit im künstl. Magensafte (Lindemann) 367.
Paraffin, Best. (Eisenlohr) 147. — Gewinnung aus seinen Lsgg. (Wernecke) 559*.
Paraffine C_nH_{2n+2}, Anzahl der Isomerien (Herrmann) 1178.
Paraffinreihe, Isomeriearten (Losanitsch) 889.
Paraffinschuppen aus Braunkohlenteer (Eisenlohr) 147.
Paraformaldehyd (Delépine) 341. — als Antiseptikum (Paul u. Cownley) 710.
Parafuchsin, Darst. mittels Amidobenzylalkohol (Kalle & Co.) 967*.
Paraleukanilin, Darst. (Kalle & Co.) 1064*.
Paranitranilinrot, Ätzen (Schmid) 78.
Parastannylchlorid (Engel) 934.
Paraxanthin (E. Fischer) 1108.
Parisallaxis (Přibram u. Glücksmann) 994.
Pasteurisierapparate (Henriques) 924*.
Pasteurisieren v. Fll. (Ramstedt) 536*. — v. Nahrungsmitteln (Boldt & Vogel 536*.
Pastilles Bonnet (Weller) 709.
Pentabrompropen (Lespieau) 182.
Pentachloraceton, Umwandlung in Trichloracyls. u. Monochlormalons. (Fritsch) 969.
Pentachloräthan, Einw. v. Chlor in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 797.
Pentachlorpikolin (Sell u. Dootson) 765.
Pentachlorpyridin (Sell u. Dootson) 766.
Pentachlorpyridinplatinsaure Salze (Werner u. Fassbender) 792.
Pentaerythrit, Konst. (Gustavson u. Popper) 694.
Pentamethylcyklopentenäthanonoxim (Harries u. Hübner) 579.
Pentamethylcyklopentenol (Harries und Hübner) 580.
Pentaphenylbiguanid (Schall) 113.
Pentosane, Best. nach der Phloroglucinmethode (Komers u. Stift) 644. — in d. Baumstämmen (Storer) 902.
Pentylolcyklohexanmethylsäure (Ciamician u. Silber) 319. 320.
Pentylolphenmethylsäure (Ciamician und Silber) 362.
Pepton d. süfsen Mandeln (Lemport) 979.
Peptone, Einw. bei subkutanen Einspritzungen (Fiquet) 530.
Perforator (Katz) 1041. — neuer (Ellenberger) 59; (Morpurgo) 60.
Periploca graeca (Lehmann) 129.
Periplogenin (Lehmann) 130.
Periodcaseïn (Liebrecht) 901.
Perlkalk (Adler) 600.
Pernitrosocampher, Konst. (Angeli) 490.
Persulfate, Darstellung u. technische Anw. (Marshall) 173.
Perthiocyanwasserstoffsäure, Hydrolyse (Chattaway u. Stevens) 193. — Reduktion (Chattaway u. Stevens) 478. 545.
Petitgrainsöl (Passy) 134.
Petrographische Skizzen aus Italien (Washington) 1197. 1198.
Petrole, welche in Italien gebraucht werden (Volpi u. Ruggeri) 992.
Petroleum, Bestandteile (Mabery) 258. — Bildung (Charitschkoff) 213. — Vorrichtung zum Heben mittels Prefsluft (Schulz) 820*. — Siehe: Erdöl.

Pfeilgift, südamerikanisches (Boehm) 1078.
Pferdeblut, Zus. (Abderhalden) 1031.
Pflanzenaschen, Eisengehalt (Niederstadt) 142.
Pflanzenfasern, Aufbereitung für d. Textilindustrie (Bilderbeck-Gomefs) 534*.
Pflanzenstengel, Entrinden (Macdonald) 927*.
Pflasterplatten, Darst. (Breitwieser & Co.) 156*.
Phanerogamen, physiol. Wrkg. v. neutralem schwefligsauren Natron (Negami) 865.
Pharmakologie (Loew) 774.
Phasen, zweiflüssige (Bancroft) 1129.
Phasenregel (Wald) 1129. — Anw. zur Unters. d. organ. Additionsprodd. (Kuriloff) 515. 693.
Phaseolin (Osborne u. Campbell) 318.
Phellandren (Power u. Kleber) 42.
Phenacetin (Frank u. Moerk) 913.
Phenacetobenzodinitril (Walther u. Schickler) 115.
Phenacetophenylessigsäureamid (Walther u. Schickler) 117.
Phenacetophenylessigsäuremethylester (Walther u. Schickler) 117.
Phenäthenyloxytetrazotsäure (Lossen und Kammer) 1021.
Phenanthren (Freund u. Göbel) 317.
Phenanthron (Japp u. Findlay) 1072. — Verb. mit Pikrins. (Japp u. Findlay) 1074.
Phenanthrylacetat, $C_{14}H_9O.C_2H_3O$ (Japp u. Findlay) 1074.
Phenanthrylamin (Japp u. Findlay) 1074.
Phenanthryloxyd (Japp u. Findlay) 1074.
Phenanthyloxydmethylester (Japp und Findlay) 1074.
Phenetidin, Einw. von Formanilid (Goldschmidt) 38. — Kondensationsprod. mit Protokatechualdehyd, Darst. (Goldschmidt) 656*; mit Protokatechualdehyddimethylätheropians., Darstellnng (Goldschmidt) 656*.
Phenetolazophenol, Derivv. (Hewitt, Moore u. Pitt) 549.
Phenetolazophenylacetat (Hewitt, Moore u. Pitt) 549.
Phenetolazophenylbenzoat (Hewitt, Moore u. Pitt) 549.
Phenetolazophenylbenzolsulfonat (Hewitt, Moore u. Pitt) 549.
Phenetolcarbamid (Ruggeri) 915.
Phennitrophenpropenylsäuren (Bakunin) 662.
Phenol, Anw. als Reagens auf Kupfer (Jaworowsky) 984. — Best. in d. Seifen (Klopine) 686. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246. 247. — Einw. v. Chloracetylchlorid (Kunckell u. Johannsen) 348.
Phenole, aromatische, Darst. mit der im Kern sitzenden Gruppe: $-CH_2.N<^R_R$ (Farbenfabriken) 509*. — Best. in ätherischen Ölen (Kremers u. Schreiner) 147. — einatomige, Einw. der Säurechloride (Nencki u. Stoehr) 479. — Kondensationsprodd. mit Saccharin (Sisley) 847. — Phosphorylierung (Autenrieth) 1008.
Phenolphtaleïn, dibromierte Dimethyläther (Grande) 663.
Phenolsacchareïn (Monnet u. Koetschet) 521.
Phenolschwarz (Reverdin) 1122.
Phenolsulfosäure (Zanardi) 547.
Phenonaphtoxazon, Nitro- u. Aminoderivv. (Kehrmann u. Gauhe) 858.
Phenoxäthylamin, salzsaures (Eckenroth u. Koerppen) 272.
Phenoxäthylbenzoësäuresulfinid (Eckenroth u. Koerppen) 271.
Phenoxyacetophenon (Gabriel und Eschenbach) 29.
Phenoxybrommaleïnimid (Widtsoe) 570.
Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon (Howard) 851.
Phenoxäthylamidosulfobenzoësäure (Eckenroth u. Koerppen) 272.
Phenpenthiazole (Kippenberg) 31.
Phenphenpropenylsäure (Bakunin) 663.
Phenylacetaldehyd (Plöchl u. Mayer) 350. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Phenylacetat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Phenylacetimidoäther, Derivv. (Pinner u. Goebel) 755; (Pinner) 974.
Phenylacetobenzylcyanid (Walther und Schickler) 117.
Phenylaceton, Kondensationen (Goldschmiedt u. Knoepfer) 744.
Phenylacetphenylessigester (Volhard) 33.
Phenyläthoxylpyrimidin (Ruhemann und Hemmy) 861.
Phenyläthylphenyltriazol (Cleve) 1149.
Phenylallophansäureester (Folin) 24.
Phenylallylsulfondibromid (Tröger) 952.
Phenylamidobenzyltetrahydrochinazolin (Birk u. Lehrmann) 278.
Phenylamidophenol, Sacchareïn (Monnet u. Koetschet) 523.
Phenylaminophenylketodihydrochinazolin (Mac Coy) 412.
Phenylaminophenylphenyliminodihydrochinazolin (Mac Coy) 412.
Phenylanilinoessigsäureäthylester (Bischoff) 1047.
Phenylaposafranin (Fischer u. Hepp) 769.
Phenylazohydroxybenzylamid (Bamberger u. Renauld) 1051.
Phenylazohydroxymethylamid (Bamberger u. Renauld) 1050.
Phenyl-azo-naphtol (Bamberger) 103.
Phenylbenzaldehyd (Rousset) 799.
Phenylbenzaldehydhydrazon (Rousset) 799.
Phenylbenzoinäthyläther (Biltz) 199.
Phenylbenzothiazin (Unger u. Graff) 1140.

Phenylbenzoylamidoäthylcarbinol (Behr-Bregowski) 206.
Phenylbenzoylbenzamidin (Beckmann und Sandel) 588.
Phenylbrenztraubensäure, nitrierte, Darst. (Reissert) 967*.
Phenylbromäthylphenyltriazol (Cleve) 1149.
Phenylbrommilchsäure (Plöchl u. Mayer) 350. 351.
Phenylcarbaminsäuremethylester (Folin) 23.
Phenylchloräthylphenylchlortriazol (Cleve) 1149.
Phenylchlordibromäthan (Biltz) 575.
Phenylchlormilchsäurenitril (Gabriel und Eschenbach) 30.
Phenylchlorpyrimidin (Ruhemann und Hemmy) 861.
Phenylcyanoxyäthylen (Walther u. Schickler) 115.
Phenyldiazosulfid (Unger & Graff) 1141.
Phenyldibenzhydroxamsäure (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Phenyldichloräthan (Biltz) 575.
Phenyldichloräthylen (Biltz) 575.
Phenyldichlordibromäthan (Biltz) 575.
Phenyldimethylamidopyrazolon, Darst. v. Homologen (Farbwerke) 455*.
Phenyldimethylmethylpenthiazolin (Kahan) 191.
Phenyldimethylmethylpentoxazolin (Kahan) 191.
Phenyldimethylpyrazolidon (Montemartini) 1101.
Phenylenbraun (Täuber u. Walder) 850.
Phenylendiamine, Uramide, Urethane und Oxamäthane (Schiff u. Ostrogovich) 194.
Phenylendiaminoäthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Phenylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Phenylendisazophenylendiamin (Täuber u. Walder) 850.
Phenylenoxaminsäureazophenylendiamin (Möhlau u. Meyer) 1020.
Phenylessigester, Darst. (Wislicenus) 585. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Phenylessigsäure, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247. — Hydrazid (Pinner u. Goebel) 756.
Phenylessigsäureamid, Einw. v. Salpeters. (Taverne) 1146.
Phenylessigsäureester, Kondensation mit Acetonitril (Walther u. Schickler) 116.
Phenylglycerinsäure (Plöchl u. Mayer) 350.
Phenylglykolenyldioxytetrazotsäure (Lossen u. Bogdahn) 950.
Phenylglykolenyloxytetrazotsäure 1021.
Phenylglykolylmethylvinyldiacetonalkamin (Harries) 582. 583.
Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure (Lossen u. Bogdahn) 950.
Phenylhexylenthioharnstoff (Kahan) 192.
Phenylhydrazid $C_{15}H_{16}N_2O_3$ (Plöchl und Mayer) 350.
Phenylhydrazidoacetdimethylphenylendiamin, asymmetrisches (Rupe u. Všetečka) 111.
Phenylhydrazin, Einw. von Chloralhydrat (Causse) 111. 297. — nitrobenzoësaures (Vanino) 896. — Verbb. mit Metallacetaten (Moitessier) 1177; mit Metallbromiden (Moitessier) 297; mit Metallchloriden (Ville u. Moitessier) 113; mit den Metalljodiden (Moitessier) 354; mit Metallnitraten (Moitessier) 524.
Phenylhydrazinbenzoylbenzamidin (Beckmann u. Sandel) 588.
Phenylhydrazinkadmiumjodid (Moitessier) 354.
Phenylhydrazinmanganjodür (Moitessier) 354.
Phenylhydrazinnickeljodid (Moitessier) 354.
Phenylhydrazinverbindungen, unsymmetrische (Rupe u. Všetečka) 111.
Phenylhydrazinzinkjodid (Moitessier) 354.
Phenylhydrazon (Schiff u. Viciani) 106.
Phenylhydrazonacetessigsäure (Schiff und Viciani) 106.
Phenylhydrazone d. Aldehyde (Fischer) 112.
Phenylhydroxylamin, Derivv. (Beckmann u. Schoenermark) 704. — Einw. v. SO_2 (Bretschneider) 36; v. Toluolsulfins. (Bretschneider) 37. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 83.
Phenylhydroxynaphtalin (Volhard) 34.
Phenylhydroxynaphtochinhydron (Volhard) 35.
Phenylhydroxynaphtochinon (Volhard) 35.
Phenylhydroxynaphtol (Volhard) 34.
Phenylhydroxynaphtophenazin (Volhard) 35.
Phenyliminodiessigsäureamid (Bischoff) 1048.
Phenyliminodiessigsäureimid (Bischoff) 1048.
Phenyliminophenylketotetrahydrochinazolin (Mac Coy) 412.
Phenylisindazol (Fischer) 112.
Phenylisocyanat mit Dibenzylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 703.
Phenylisoxazolon, Derivv. (Uhlenhuth) 40.
Phenylketodihydrobenzothiazin (Unger u. Graff) 1140.
Phenylmethylimidazol (Behr-Bregowski) 206.
Phenylmethylimidazolon (Behr-Bregowski) 206.
Phenylmethylimidazolylmerkaptan (Behr-Bregowski) 206.
Phenylmethylisonitrosopyrazolon (Unger u. Graff) 1141.
Phenylmethylnitramin (Bamberger) 103.
Phenylmilchsäureamid (Gabriel u. Eschenbach) 30.
Phenylmilchsäurenitril (Gabriel u. Eschenbach) 30.

Phenylmonobenzhydroxamsäure (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Phenylnaphtyltriazol (Pinner u. Salomon) 754.
Phenylnitramin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 83.
Phenylnitrocarbinol (Cohen u. Calvert) 748.
Phenylnitrozimtsäuren, stereoisomere (Bakunin) 662.
Phenyloximidobenzylisoxazolonoxim (Scholl) 107; (Scholl u. Baumann) 110.
Phenyloxacetimidoäther, Derivv. (Pinner) 974.
Phenyloxypivalinsäure, Oxydation (Daïn) 349.
Phenylparaoxyphenylcyantriazol, Krystallform (Holmquist) 568.
Phenylpentachloräthan (Biltz) 575.
Phenylphenazonium, Überführung in Phenosafranin (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 352.
Phenylphenyldioximidopropylisoxazolin (Scholl) 107.
Phenylpropionsäureamid, Einw. v. Salpeters. (Taverne) 1146.
Phenylpropylamin (Gabriel und Eschenbach) 30.
Phenylpyridylketonoxim (Freund) 768.
Phenylpyrimidincarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 309.
Phenylpyrimidon (Ruhemann u. Hemmy) 310.
Phenylpyrimidoncarbonsäure (Ruhemann u. Hemmy) 309. 861.
Phenylpyrimidoncarbonsäureäthylester (Wolf) 352.
Phenylpyrodiazolon (Andreocci) 269.
Phenylpyrodiazoloncarbonsäuren (Andreocci) 269.
Phenylrosindulin (Fischer u. Hepp) 769.
Phenylsulfaminsäure (Bamberger u. Kunz) 1049.
Phenylsulfonhydrazobenzol (Hantzsch und Glogauer) 1182.
Phenylsulfonhydrazobrombenzolcyanid (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Phenylsulfonhydrazochlorbenzolcyanid (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Phenylsulfonpropylenthioglykol (Tröger) 953.
Phenyltetrachloräthan (Biltz) 575.
Phenyltetrazol (Pinner) 945.
Phenyltolylchinolinazon (Just) 768.
Phenyltriazole (Cleve) 1148.
Phenyltrichloräthan (Biltz) 575.
Phenyltrichloräthylen (Biltz) 575.
Phenyltrichlordibromäthan (Biltz) 575.
Phenyltrichlormethylcarbinol (Fritsch) 584.
Phenyltrimethylacetylbuttersäure (Vorländer u. Kalkow) 1019.
Phenylurethan (Wislicenus) 261. — des Dimethylcyklohexanols (Knoevenagel u. Garvey) 700. — des Methyldihydroresorcins (Knoevenagel u. Schürenberg) 700. — des Trimethylcarbinols (Knoevenagel u. Schürenberg) 699.
Phenylzimtsäure, stereoisomere (Bakunin) 663.
Phesin (v. Vamossy u. Fenyvessy) 709.
Philothion (de Rey-Pailhade) 595.
Phloretin (Schiff) 250.
Phloroglucin, Kondensation mit Methylfurol (Votoček) 203. — neue Synthese (Jordan) 741. — Vork., in den Pflanzen (Möller) 1151.
Phloroglucindiäthyläther, Nitrosoprodd. (Weidel u. Pollak) 740.
Phloroglucinmonoäthyläther (Weidel und Pollak) 740.
Phoron, Reduktion (Harries u. Hübner) 580.
Phospham, Rkk. (Vidal) 517.
Phosphate, biolog. Geschichte (Jolly) 1030. — saure, Best. (Ott) 1200.
Phosphatol (Ballard) 49.
Phospho-Guajakol (Ballard) 49.
Phosphoniumjodid, Einw. einiger Äther (Fireman) 22.
Phosphor, Atomrefraktion in d. Alkylphosphorss. (Kawalewsky) 338. — Atomvolum in den Alkylphosphorss. (Kowalewsky) 338. — Best. im Stahl (Mahon) 1157. — Best. in Stahl u. Eisen (Schneider) 385. — Best. in Stahl, Eisen und Eisenerzen (Ohly) 1058. — Darst. (Hilbert u. Frank) 878*. — Einfluſs auf Kaltbruch d. Eisens (v. Jüptner) 439. — Nachw. von forensich-chem. Arbeiten (Nattermann und Hilger) 981. — Schnelle Best. (Wdowiszenski) 1038. — Unlöslicher, Best. in Eisenerzen (Mixner und Dubois) 635. — Zustand im Stahl (Carnot und Goutal) 516.
Phosphorbronze, Analyse (Wickhorst) 223. — Fabrikation (Wickhorst) 73.
Phosphorfleischsäure (Schlossmann) 366.
Phophorjodide (Besson) 175.
Phosphorkupfer, Analyse (Wickhorst) 223. — Darst. auf nassem Wege (Seyboth) 879*.
Phosphorsäure (Berthelot und André) 15. — Acidität (Degener) 936. — Best. (Woy) 807; (Lasne) 874; als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid (Woy) 66. 219; durch Titration des Ammonmolybdatniederschlages (Kilgore) 909; vergleichende Verss. (Cameron) 386. — Citratlösliche, Best. in Thomasmehlen (Böttcher) 983. — Freie, Best. neben Phosphaten (de Jager) 683. — Natürliche dreibasische, Überführung in die citratlösliche Form (Knoop) 607*. — Mit Äther (Berthelot u. André) 15. — Trennung von d. Bors. (de Koningh) 69. — Verbb. mit Magnesia (Struve) 97.
Phosphorsäuretriguajakolester (de Boscogrande) 481.

Phosphorchlorid, Einw. v. W. (Besson) 14.
Phosphorzinn (Wickhorst) 228.
Photoelektrische Erscheinungen (Luggin) 689.
Photographien, Darst. v. Pigmentblättern (Lumière) 1168*. — Farbige (Joly) 1168*. — Kupferstichähnliche (Mendelssohn) 720*.
Photographische Platte, Wirkg. von Metallen und anderen Substanzen (Russel) 449.
Photographischer Prozeſs (Luggin) 689.
Phtalanil (Rogow; Rogoff) 275.
Phtalanilid (Rogow) 275.
Phtalgrün, Darst. und Konst. (Haller und Guyot) 547.
Phtalid, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Phalonitril (Posner) 411.
Phtalonitrilamid (Posner) 411.
Phtalpseudocumidid (Rogow) 275.
Phtalsäure, Anilide (Rogow) 275. — Dieugenolester (Rogow) 275. — Elektrolyse (Petersen) 520.
Phtalsäureester, Konst. (Rogow) 275.
Phtalsäurediäthylester (Walther u. Schickler) 115.
Phtalsäureeugenolester (Rogow) 482.
Phtalsäuren, Salze (Salzer) 275.
Phtalylperoxyd (Vanino) 896.
Phtalyltetrachlorid, Synthesen (Haller u. Guyot) 973.
Phyllite, Kontaktmetamorphose (Dalmer) 1197.
Physcion (Zopf) 955.
Physodin (Hesse) 772.
Physodsäure (Hesse) 772.
Phytosterine (Burián) 1028.
Picotitgestein (Judd) 379.
Pikolinkadmiumjodid (Tombeck) 352.
Pikolinzinkchlorid (Tombeck) 352.
Pikrinsäure, Addition mit Naphtol (Kuriloff) 693. — Direkter Nachw. im Bier (Rupeau) 813.
Pikrinsäureverbindung des Phenanthryloxyds (Japp u. Findlay) 1074.
Pikrylbenzoësäuresulfinid (Eckenroth und Koerppen) 272.
Pilocarpidin (Petit u. Polonovsky) 181. — Isomerie mit Pilocarpin (Petit u. Polonovski) 361.
Pilocarpidinsäure (Petit und Polonovski) 132.
Pilocarpin (Petit und Polonovski) 131. — Isomerie mit Pilocarpidin (Petit u. Polonovski) 361.
Pilocarpinsäure (Petit u. Polonovski) 132.
Pinakolin (Vorländer) 1018. — Derivate (Carlinfanti) 1105.
Pinakon (Vorländer) 1018.
Pinen (Power u. Kleber) 42.
Pinolglykole (Ginsberg) 420.
Pinoresinol (Bamberger u. Landsiedl) 975.
Pinoresinotannol (Bamberger u. Landsiedl) 976.
Piperazin, Derivv. (Herz) 359.
Piperidin, anorgan. Verbb. (Werner und Ferchland) 461. — Verbb. mit Metallsalzen (Varet) 129.
Piperidyläthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Piperonal, Derivv. (Baude u. Reychler) 270.
Piperonalmethylisoxazolon (Schiff u. Betti) 200.
Piperonylidendiamidokrotonsäurenitril (Mohr) 947.
Piperonylidendiimidoacetessigsäurenitril (Mohr) 947.
Piperonylpikolin (Thiemich) 358.
Piperonylpipekolin (Thiemich) 359.
Pipette, bequeme Form (de Bruyn) 722. — zum raschen u. genauen Abmessen v. Fll. (Knudsen) 658.
Placodiolin (Zopf) 955.
Platin im Bezirk Goroblagodat (Bourdakoff u. Hendrikoff) 874. — elektrolytisches Verh. (Skey) 785. — in Gerbsäurelsg. (Skey) 785. — Gewinnung (Frasch) 1085; in Ruſsland 630. — heiſses, Durchdringung durch Gase (Randall) 611. — in Nikolaje-Pawdinsk (Stahl) 58.
Platinosalz, gemischtes (Vèzes) 999.
Platinsilberlegierungen (Spiller) 102.
Platoäthylsulfinjodid, Krystallform (Hamberg) 609.
Platoplatiadditionsverbindungen (Vèzes) 1138.
Platosemiamminverbindungen, Konstitution (Cossa) 255. 728.
Plutoschwarz G, R u. B (Reverdin) 449.
Polarisationsapparat, gelbes Licht (Dupont) 321.
Polyaspartsäuren (Schiff) 1103.
Polyazofarbstoffe aus Chromotrops., direkt färbende, Darst. (Farbwerke) 510*. — Erzeugung (Farbenfabriken) 510*. — substantive, Darst. (Gesellsch. f. chem. Ind.) 159*.
Polymerisation flüssiger Körper, Beziehungen zu ihrer dissociierenden Wirkung auf d. Elektrolyten (Dutoit u. Aston) 561.
Polymethakrylsäure (Mjöen) 183.
Polyricinolsäuren (Bogajevsky) 336.
Pommeranzenöl (Schimmel & Co.) 1076.
Präzisionskryoskopie (Ponsot) 566.
Praseosalze (Joergensen) 330.
Prehnitolcarbonsäure (Meyer u. Molz) 203.
Prehnitylsäure (Meyer u. Molz) 202.
Primulinsulfosäure, Trennung v. der Dehydrothiotoluidinsulfos. (Kalle & Co.) 455*.
Propargylverbindungen (Lespieau) 180.
Propionanilid, B. (Goldschmidt u. Wachs) 1147. — Kryoskopisches Verh. (Auwers) 514.
Propionimidoäthyläther, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.

Propionsäure, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. — Elektrolyse (Petersen) 518.
Propionylamidobenzyldisulphid (Kippenberg) 32.
Propionylmesitylen (Weil) 271.
Proportionen, chem. (Wald) 168.
Propoxyxylolsulfonamid (Shober u. Kiefer) 295.
Propoxyxylolsulfonsäure (Shober u. Kiefer) 294.
Propylacetat, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Propylaldehyd, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Propylaldol (Péré) 517.
Propylalkohol, dielektrisches Verhalten (Philip) 825. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247.
Propylallyloxythioharnstoff (Kjellin) 745.
Propylbetaïn (Stoermer u. Prall) 188.
Propylbrenzkatechin, Darst. (Merck) 655*.
Propylcyanaldacetat (Colson) 938.
Propylen (Jaroschenko) 834.
Propylformiat, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 246.
Propylglykol, biologische Verbrennung (Péré) 517.
Propylhydroxylamin (Kjellin) 745.
Propylnitroisobenzaldoxim (Kjellin) 745.
Propylphenpenthiazol (Kippenberg) 32.
Propylphenylchlortriazol (Cleve) 1148.
Propylphenylisoxazolonimid (Walther und Schickler) 116.
Propylphenyltriazol (Cleve) 1149.
Propylphosphorsäure, Chloranhydrid (Kowalewsky) 333.
Propylphtalimid (Fränkel) 1145.
Propylpropenylphenylenamidin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Propylpropylidenamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Propyltheobromin (Van der Slooten) 1047.
Propyltriphenylcarbinol (Mamontoff) 408.
Protalbumose (Fränkel) 866.
Protargol (Eichengrün) 978; (Loew) 1078.
Proteïde der Maissamen (Osborne) 594. — der Sonnenblumensamen (Osborne und Campbell) 318. — von Vigna Catjang (Osborne u. Campbell) 318. — d. weifsen hülsigen Adzukibohne (Osborne u. Campbell) 318.
Proteïnkörper d. Oxydasen (de Rey-Pailhade) 595.
Proteïnstoffe, Klassifikation (Wróblewski) 525; (Chittenden) 1075.
Proteïnsubstanzen, Best. durch Chlor (Rideal u. Stewart) 917.
Proteose (Osborne) 594.
Protocurarin (Boehm) 1079.
Protocuridin (Boehm) 1079.
Protocurin (Boehm) 1079.
Protokatechualdehyd, Kondensationsprod. mit Phenetidin, Darst. (Goldschmidt) 656*.
Protoplasma (Loew) 594.
Proustit, Darst. (Sommerlad) 829.
Pseudoanthragallol (Bamberger u. Böck) 617.
Pseudobaptigenin (Gorter) 1077.
Pseudobaptisin (Gorter) 1077.
Pseudobutylene, geometrisch isomere (Wislicenus, Talbot u. Henze) 261.
Pseudocumenoxylacetal (Stoermer u. Schroeder) 357.
Pseudocumenoxylacetaldehydhydrat (Stoermer u. Schroeder) 357.
Pseudocumol im amerikanischen Petroleum (Mabery) 258.
Pseudocumoldiazoniumcyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Pseudocumoldiazoniumsilbercyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Pseudofruktose (de Bruyn und van Ekenstein) 1105. 1174.
Pseudogaylussit (van Calker) 1115.
Pseudoisallaxis (Přibram u. Glücksmann) 995.
Pseudolösung (Picton u. Linder) 10.
Pseudomorphosen vom nördlichen New-York (Smyth jr.) 1112. — aus uralischen Fundorten (v. Jeremejeff) 608.
Pseudonitroanthragallol (Bamberger und Böck) 617.
Pseudoracemismus (Kipping u. Pope) 404. 563.
Puddelofen (Immel) 879*.
Pulegon (Zelinsky) 267. 344. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Pulverfabrikation, Anw. perchlorathaltigen Kalisalpeters (Kelbetz) 652.
Pulvermischungen, rauchlose (Maxim) 450.
Puzzolane (Lunge u. Millberg) 434.
Pyramidon (Filehne) 528.
Pyrargyrit, Darst. (Sommerlad) 829.
Pyrazin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82. 83.
Pyrazolreihe (Balbiano) 201.
Pyren (Freund u. Michaels) 317.
Pyridazin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Pyridin (Edinger) 1143. — anorgan. Verbb. (Werner u. Schmujlow) 461. — Elektrolyse (Pincussohn) 311; (Reitzenstein) 862. — Metallverbindungen (Pincussohn) 311; (Reitzenstein) 862. — pentachlorpyridinplatinsaures (Werner u. Fassbender) 792. — Verbb. mit Metallsalzen (Varet) 129.
Pyridine, Haloide u. Superhaloide (Trowbridge u. Diehl) 591.
Pyridinbromäthylat (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinbromäthylatdibromid (Trowbridge u. Diehl) 592. 593.
Pyridinbromäthylatdichlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.

Pyridinbromhydrat (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinbromhydratdibromid (Trowbridge u. Diehl) 593.
Pyridinbromhydratperbromid (Trowbridge u. Diehl) 593.
Pyridinbromhydratperchlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinbrommethylat (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinbrommethylatdibromid (Trowbridge u. Diehl) 592. 593.
Pyridinbrommethylatdichlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinbrommethylatperbromid (Trowbridge u. Diehl) 593.
Pyridinchlormethylat (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridindicarbonsäure (Paal u. Demeler) 310.
Pyridinhydrobromidperbromid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinhydrojodiddibromid (Trowbridge u. Diehl) 591.
Pyridinjodäthylatdibromid (Trowbridge u. Diehl) 591.
Pyridinjodäthylatperjodid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinjodäthylattetrachlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinjodhydrathexajodid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinjodhydratperjodid (Trowbridge und Diehl) 592.
Pyridinjodhydrattrichlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinjodmethylatdibromid (Trowbridge u. Diehl) 591.
Pyridinjodmethylattetrachlorid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridinjodmethylattetrajodid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridintetrabromid (Trowbridge u. Diehl) 592.
Pyridintricarbonsäure, Esterifizierung (Rint) 308.
Pyridintricarbonsäureamidimid (Rint) 309.
Pyridintricarbonsäurediäthylester (Rint) 308.
Pyridintricarbonsäuredimethylester (Rint) 308.
Pyridinverbindungen, Synthesen (Bartolotti) 664.
Pyrimidine (Ruhemann u. Hemmy) 309.
Pyrimidone, Bildung (Wolf) 356.
Pyro-, siehe: Brenz-.
Pyroantimonsäure (Delacroix) 996.
Pyrocinchonsäure, isomere (Kettner) 263.
Pyrodiazolone, Konst. (Andreocci) 269.
Pyrogallol (Blumenfeld u. Friedländer) 203.
Pyrokollodion 451.
Pyromukate der Erdalkalien, Zers. durch Wärme (Freundler) 268.
Pyrophyllit (Lewinson-Lessing) 372.
Pyrophosphorsäure, Umwandlungen (Berthelot u. André) 15.
Pyroschwefelsäure, Farbenrk. (Barral) 634.
Pyrotraubendianthranilsäure (Kowalski u. v. Niementowski) 287.
Pyrotraubendihomoanthranilsäure (Kowalski u. v. Niementowski) 287.
Pyroxen von Montana (Pirsson) 375. — nach Wollastonit (Smyth jr.) 1112.
Pyroxene, monokline, d. Staates New-York (Riess) 631.
Pyroxolon (Ruhemann) 21.
Pyroxoloncarbonsäureäthylester (Ruhemann) 21.
Pyroxolonderivate (Claisen) 201.
Pyruvinsäure, Farbrkk. (Simon) 1000.

Quarzglimmerdiorit bei Rino (Riva) 678.
Quecksilber, alkalimetrische Best. (Lescoeur) 530.
Quecksilberbromidchlorkalium (Harth) 254.
Quecksilbercyanidbromkalium (Harth) 254.
Quecksilbercyanidchlorkalium (Harth) 254.
Quecksilberdiazoamidobenzol (Hantzsch u. Perkin) 296.
Quecksilberdoppelhaloide (Harth) 258.
Quecksilberhydrazinverbindungen (Hofmann u. Marburg) 852.
Quecksilberluftpumpe mit hahnlosem Regulator (Jaumann) 2. — ohne Hähne (Henriet) 403.
Quecksilberoxydsalze, Best. (Vanino und Treubert) 911.
Quellung, Thermodynamik (Rodewald) 1068.
Quercetin (Perkin) 1047.
Quirogit (Navarro) 57.

Racemismus (Kipping u. Pope) 404. 563.
Radiolyse (Liesegang) 167.
Raffinose (Loiseau; Scheibler) 520. — Molekularvolum (Pionchon) 343.
Rahm, bakteriol. Unterss. (Russell) 138.
Ramalsäure (Zopf) 955.
Rauch, App. zum Filtrieren, Kondensieren u. Absorbieren (Chubb) 822*.
Reaktion, Anderson'sche (Werner u. Fassbender) 791. — Perkin'sche (Rousset) 800.
Reaktionen, chem., Begrenzung (Berthelot; Gautier) 174. — in Lsgg., Abweichungen in d. Verlauf (Cohen) 460. 562.
Reaktionsapparate, Füllkörper (Guttmann) 820*.
Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen fl. Systemen (Bogojawlensky u. Tammann) 89.
Reblaus, Best. durch Calciumcarbid (Chuard) 430.
Rechtscampher (Power u. Kleber) 42.
Rechtsfenchol (Bouchardat u. Lafont) 489.
Rechtslicarhodol (Barbier u. Léser) 300.

Reduzierende Substanz d. grünen Pflanzenteile (Curtius u. Reinke) 364.
Regulator, hahnloser für Quecksilberluftpumpen (Jaumann) 2.
Rektifikation, industrielle, organ. Prodd. (Barillot) 437.
Remedy, Albert's (Weller) 709.
Resorcin, Kondensation mit Chloral (Hewitt und Pope) 739. -- Sulfureïn (Sisley) 847.
Resorcinsacchareïn (Monnet u. Koetschet) 522.
Reststrom, Theorie (Salomon) 826.
Retamin (Battandier u. Malosse) 593. 844.
Reuniol, Darst. (Heine & Co.) 1063*.
Rhabarber, Nachw. im Harne (Proksch) 230.
Rhabarberpulver, Beimischung v. Curcuma (Jaworowsky) 980.
Rhamnazin (Perkin u. Martin) 313. 495.
Rhamnetinmonomethyläther (Perkin und Martin) 313.
Rhodaminsulfosäuren der m-Alkyloxyphtalss., Darst. (Fritsch) 160*.
Rhodansalze, Best. im Speichel (Wróblewski) 532.
Rhodinol, Derivv. (Erdmann u. Huth) 706. — Name (Erdmann) 708. — reines, Darst. und Eigenschaften (Erdmann, H. und E.) 706. — Vork. u. Nachw. (Erdmann u. Huth) 707.
Rhodinolacetat (Erdmann u. Huth) 707.
Rhodinolbenzoësäureester (Erdmann und Huth) 707.
Rhodinoldinaphtylurethan (Erdmann und Huth) 707.
Rhodinoldiphenylurethan (Erdmann, H. u. E.) 706; (Erdmann u. Huth) 707.
Rhodinolphenylbenzylurethan (Erdmann u. Huth) 707.
Rhodinolphtalsäure (Erdmann und Huth) 707.
Rhodiumbasen (Joergensen) 329.
Ricinus communis, stickstoffhaltiger Bestandteil d. Keimpflanzen (Schulze) 1029.
Ricinusöl, Reinigen (Reich) 1088*.
Ricinussäuretriglycerid, Einw. v. Schwefels. (Bogajevsky) 335.
Riechstoffe d. Blüte (Passy) 43. — künstl. (Gerber) 1186.
Rinderblut, Zus. (Abderhalden) 1030.
Ring, ein bis jetzt unbekannter (Jovitschitsch) 1102.
Ringe, kondensierte, mit Paraverkettung (Ladenburg) 360; (Feist) 759.
Roccellsäure (Zopf) 956.
Röblingit (Penfield u. Foote) 1116.
Röntgenstrahlen, Durchlässigkeit von Elementen v. niedrigem Atomgew. (Waddell) 885; (Gladstone u. Hibbert) 1044.
Röstapparat (Brandenburg) 822*.
Roggen, Kohlehydrate (Jessen-Hansen) 863.
Rohalkohol, Reinigung des Vorlaufs von Aldehyd (Killing u. Oppenheimer) 559*.
Roheisen, Reinigung (Société Civile etc.) 452*. — silberhaltiges (Ledebur) 438.
Rohkaffee, Wassergehalt (Niederstadt) 142.
Rohrzucker, Best. d. Aschengehaltes (Schrefeld) 912. — Hydrolyse (Brown u. Pickering) 169. 464. — Lösungswärme (Brown u. Pickering) 464.
Rohzucker, Best. v. Bleispuren (Kollrepp; Kassner) 1160.
Rohzuckerfabrikation, siehe: Zuckerfabrikation.
Rosenöl, Bestandteile (Erdmann) 706.
Rosindon, Einw. v. Chlorphosphor (Fischer u. Hepp) 768.
Rost, Beseitigung (Buechler) 1086*. — Entstehung unter einer schützenden Ölfarbendecke (Simon) 889.
Rostschutzfarben (Kosmann) 1127*.
Roſshaare, Stumpfmachen (Winkler) 1127*.
Rotweine, stark gefärbte, Einfl. d. Farbstoffe auf die Vergärung (Carles u. Nivière) 922.
Rubamidid (Lossen) 948.
Rubidamid (Titherley) 22.
Rubidium, Doppelhaloide mit Cäsium (Wells u. Foote) 95.
Rubine, künstl., Darst. (Gin und Leleux) 880*.
Rüben, Stickstoffgehalt (Urban) 440.
Rübenkerne, Erhöhung d. Keimungsenergie (Dehne) 560*.
Rübensaft, Ablöschen v. Kalk (Scheven) 653*.
Rüböl, Farbrk. (Palas) 225.
Rührapparat (Zarges) 605*.
Runkelrüben, Zus. d. Samen (Devarda) 1029.
Ruſs aus Acetylen, Darst. (Berger & Wirth) 688*. — Best. in Schornsteingasen (Fritzsche) 640.
Russium (Chruschtschoff) 329.
Rutil, Zus. (Hasselberg) 712.

Sacchareïne (Monnet u. Koetschet) 521.
Saccharin, Derivv. (Eckenroth u. Koerppen) 271. — Erkennung in d. Weinen (Morpurgo) 531. — Kondensationsprodd. mit d. Phenolen (Sisley) 847.
Saccharose, Inversion durch W. (Rayman u. Sulc) 476. — Molekularvolum (Pionchon) 343. — Nachw. u. Best. im Wein (Bornträger) 987.
Sägespäne, Umwandlung in gärfähige Prodd. (Simonsen) 559*.
Sättigungsapparat mit Filter (Rayd) 925*.
Säuglingsfäces, Mineralbestandteile (Blauberg) 957.
Säure $C_9H_{12}O_2$ (Myers) 185. — $C_9H_{13}O_2$ aus Bisabol-Mirrha (Tucholka) 429. — $C_{12}H_6N(OCH_3)_2(CO_2H)_3$ (Dobbie und Marsden) 133. — $P(OH)(NH.C_6H_4.SO_3H)_4$ (Gilpin) 37.
Säureamide (Hantzsch) 280. — kryoskop.

Unterss. (Auwers) 513. — Synthese (Colson) 938.
Säureanhydride, Einw. auf Säuren (Fittig) 839.
Säureanilide, Bildg. (Bischoff) 1048.
Säurechloride, Synthese (Colson) 938.
Säureester, Kondensation mit Cyaniden (Walther u. Schickler) 114.
Säurefluoride, Synthese (Colson) 938.
Säuren, organische, thermochem. Unters. (Pisarjevsky) 170. 694.
Säurethiocarbimide, halogensubstituierte (Dixon) 195.
Säureviolett (Reverdin) 449. 1122.
Säurezahlbestimmung (Henriques; Hefelmann) 436.
Safraninazofarbstoffe, wasserlösliche, Darst. (Farbwerke) 510*.
Safren (Power u. Kleber) 42.
Safrol (Power u. Kleber) 42; (Henriques) 447. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Saké (Schiewek) 444.
Saké-Brauerei (Okumura) 817.
Saké-Hefe (Yabe) 818.
Salazinsäure (Zopf) 954.
Salicin, Derivv. (Schmidt, Visser und Van Warren) 1075. — Halogensubstitutionsprodd. (Visser) 1075.
Salicylaldehyd (Friedländer u. Neudörfer) 119. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Wrkg. (Modica) 500.
Salicylaldehyd-Methylisoxazolon (Schiff u. Betti) 200.
Salicylaldoxim, Wrkg. (Modica) 500.
Salicylessigsäure, Darst. (Limbach) 1016*.
Salicylsäure, Nachw. (Hefelmann) 228.
Salicylsäureäthylester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Salicylsäuremethylester, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Salicylsäuren, substituierte, Darst. v. Chloriden (Aktienges. für Anilinfab.) 653*. 654*.
Salophen (Frank u. Moerk) 913.
Salpeterpilz (Stutzer u. Hartleb) 135. 502. 622.
Salpeters., Best. (Seyda u. Woy) 1037. — Best. durch Elektrolyse (Ulsch) 219. — Darst. (Francke) 438. — Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81. — Nachw. in Leichenteilen (Seyda u. Woy) 1036.
Salpeterstickstoff, Best. mittels Brucin (Kuntze) 874.
Salpetrige Säure, Best. (Grützner) 384. — kolorimetrische Best. kleiner Mengen (Riegler) 65; im W. (König) 712. — Best. im W. (Baudet u. Jandrier) 65. — Nachw. u. Best. (Riegler) 218.
Salzablagerungen, ozeanische, Bildungsverhältnisse (Van 't Hoff u. Meyerhoffer) 210. 212.
Salze, Löslichkeit in W. u. gesättigter Zuckerlsg. (Köhler) 240. — pentachlorpyridinplatinsaure (Werner u. Fassbender) 792.
Salzlager, Stafsfurter (Van 't Hoff und Meyerhoffer) 210. 212.
Salzlösungen (Lemoine) 1131.
Salzsäure, Best. im Mageninhalt (Sjöqvist) 530.
Salzsoole, Vorrichtung zum Heben mittels Prefsluft (Schulz) 820*.
Sambesiblau (Reverdin) 1122.
Samenflecken, Nachweis (Florence) 1161.
Sammlerelektrode, dreiteilige (Grünwald) 399*. — elektrische (Schneider) 399*.
Sammlerelektroden, elektrolytische, Darst. (Höpfner) 155*. — Entfernung d. Bleisulfates (Dannert u. Zacharias) 399*.
Sanatol, Desinfektionskraft (Bollin) 51.
Sandfilter (Kabrhel) 209.
Sandplattenfilter (Schöfer) 621.
Santonin, Nachw. in d. Blütenköpfchen v. Artemisia maritima (Thaeter) 812.
Sanose (Schreiber u. Waldvogel) 980.
Sapogenin (Chauliaguet, Hébert u. Heim) 363.
Sassafrasblätteröl (Power u. Kleber) 42.
Sassafrasrindenöl (Power u. Kleber) 42.
Sauerstoff, Aktivierung bei d. langsamen Oxydation v. Natriumsulfit (Jorissen) 724; Triäthylphosphin u. Benzaldehyd (Jorissen) 574. — Ausdehnungskoeffizient (Sperber) 323. — Beginn d. Verb. mit Wasserstoff (Berthelot) 609. — Best. im Leuchtgas (Pfeiffer) 62. — Best. des in W. gelösten (Romyn) 1057. — Entwickelung bei Reduktionen (Frenzel, Fritz, V. Meyer) 1131. — Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Lapointe) 607*. — industrielle Darst. (Dutremblay und Lugan) 1117. — sogenannte Aktivierung (Engler u. Wild) 472.
Sauerstoffaktivierung (Jorissen) 886.
Sauerstofferreger (Bourquelot) 45.
Säuregrün (Reverdin) 1122.
Säureviolett (Rerverdin) 1122.
Schafmilch, Unterss. (Hucho) 626.
Scharlach B. (Reverdin) 448.
Schaumwein, Ausscheidung v. Hefe aus der Flasche (Henkell) 1168.
Scheidezentrifuge (Peck) 824*.
Schilddrüse, Einfl. auf d. Stoffwechsel (Schöndorff) 867. — Jodgehalt (Oswald) 367.
Schilddrüsenfrage (Werner) 209.
Schilddrüsenpräparate (Aufrecht) 976.
Schläuche, Gummieren d. Innenseite (Warmuth) 1087*.
Schlammentwässerer (Birch) 824*.
Schleimsäure, Verh. zu Formaldehyd (Weber u. Tollens) 1106.

Schmalz, Nachweis fremder Fette (Cochran) 1161.
Schmelzmasse, formbare gut haftende (Güttler) 1087*.
Schmelzpunkt organ. Substanzen (Franchimont) 256.
Schmelzpunkte, Beziehungen zu d. latenten Schmelzwärmen d. Metalle (Richards) 170.
Schmelzwärmen d. Metalle, Beziehungen zu d. Schmelzpunkten (Richards) 171.
Schmiermittel, Best. d. unverseifbaren Öles (Bailey) 988.
Schnellwage zur Best. kleiner Gewichte (v. Seelhorst) 2.
Schnitzel, Nährwert (Gay) 961.
Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken, Zus. u. Ursache (Grosse) 1089.
Schulversuche, chem. (Brandstätter) 91.
Schweelteeröle, Reinigung (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 653*.
Schwefel, Best. im Eisen (Campredon; Schulte) 383; u. Stahl (Meade) 634; in Kiesen u. Blenden (Noaillon) 64; in Koks (Oteha) 63; in Leuchtgas(Fischer) 68. — chem. Zerlegbarkeit (Gross) 537. — spez. Geww. d. Lsgg. in Schwefelkohlenstoff (Pfeiffer) 828. — Umwandlungen (Duhem) 249. — Verh. beim Verkoken d. Kohle (v. John) 720. — Zustand im Stahl (Carnot und Goutal) 516.
Schwefelbakterien (Miyoshi) 1014.
Schwefelblüten, chemisch-technische Unters. (Janda) 717.
Schwefelcarbol (Bollin) 51.
Schwefelfarbstoffe (Soc. Anonyme etc.) 159*.
Schwefelharnstoffe (Schmidt) 737.
Schwefelkies, Zers. (Caldecott) 58.
Schwefelkohlenstoff, Best. in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. (Schmitz-Dumont) 265. — Brechungsindex u. d. (Brühl) 83. — Dielektrizitätskonstante (Dewar und Fleming) 564. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — dielektr. Verh. (Philip) 325. — Hydrat (Villard) 242. — Bildg. (Krutwig) 506.
Schwefelsäurelösungen, Titration (Marboutin u. Pécoul) 981.
Schwefelstrontium, Farbe d. Phosphoreszenz (Mourelo) 329.
Schwefelwasserstoff, reiner, Darst. (Michler) 724. — spez. Gew. (Leduc) 1044.
Schweflige Säure, Acidität (Degener) 936. — Hydrat (Villard) 242. — spez. Gew. (Leduc) 1044. — Unschädlichmachung (Pollacsek) 1082*.
Schwefligmolybdänsaure Salze (Rosenheim) 830.
Schweinefett, Nachw. v. Talg (Ballo) 392.
Scopolamin (Herzig u. Meyer) 767.
Sebacinsäure, thermische Unters. (Massol) 542.
Securitas (Hundeshagen u. Philip) 910.
Sedanolid (Ciamician u. Silber) 320. 362.
Sedanolsäure (Ciamician u. Silber) 362.
Sedanonsäure (Ciamician u. Silber) 318. 320. — Anhydrid (Ciamician u. Silber) 320.
Seide, künstl., Analyse u. Nachw. (Truchot) 152. — Verfälschung (Bell) 79; (Langdon) 239; durch Beschwerung (Wardle u. Bell) 78.
Seidenraupen, Darst. v. langen Fäden (Millar) 1088*.
Seifen, Analyse (Hurst) 813. — Best. des Phenols (Klopine) 686. — feste, benzinlösliche, Darst. (Gartenmeister) 559*.
Seifenanalysen (Moreschini) 992.
Seifenpulver (Bowen) 1126*.
Seignettesalz, Spaltung (Van Leeuwen) 185.
Selbstentzündungen durch Öle (Lippert) 446.
Selen (Kelleer) 1092. — Dampfdichte (Szarvasy) 93.
Selenate von K, Rb u. Cs (Tutton) 12.
Sellerieöl, aromatische Bestandteile (Ciamician u. Silber) 318. 1187.
Semicarbazid (Herzfeld) 894.
Semicarbazone cyklischer Ketone (Zelinsky) 268.
Serpentin (Emerson) 601.
Serpentinvarietäten (Turi) 675.
Serum s. Blutserum.
Sesamöl, Farbenrk. (Villavecchia u. Fabris) 772.
Siedepunkte isomerer Verbb. d. Fettreihe, Abhängigkeit v. d. Struktur ihrer Kohlenstoffgerüste (Menschutkin) 1067.
Siedepunktsapparat (Jones) 457.
Siedepunktsbestimmungen (Steuber) 1130.
Sikkative (Weger) 445. 650. 719. — feste u. fl. (Amsel) 76.
Silber, Atomgew. (Leduc) 609. — Auslaugung aus Anodenschlämmen (Hasse) 399*. — Best. in Versilberungsfll. (Baker) 912. — Gewinnung (Crooke) 879*; (Frasch) 1085*. — Peroxynitrat (Mulder) 254. — Probe (Knorr) 1161.
Silberantimonglanz, Darst. (Sommerlad) 829.
Silbercarbid, Darst. (Brandstätter) 92.
Silberhaltige sulfidische Erze, Behandlung (Turner) 879*.
Silber-Kupferlegierungen (Osmond) 101. 101.
Silberkupfernitrat, basisches (Sabatier) 517.
Silbernitrat, Trennung v. Kupfernitrat (Warden) 254.
Silberorthosulfantimonit, Darst. (Sommerlad) 829.
Silberoxyd, Reduktion (Frenzel, Fritz, V. Meyer) 1131.
Silberplatinlegierungen (Spiller) 102.
Silbersalze, Zers. unter Druck (Myers und Braun) 610.
Silbersulfarsenit, Darst. (Sommerlad) 829.
Silbersulfoantimonite (Pouget) 331.
Silbersulfophenat (Zanardi) 547.
Silicatschmelzen, Verfestigung unter Druck (Oetling, Becke) 1195. 1196.

Silicium (Vigouroux) 981. — Zustand im Stahl (Carnot u. Goutal) 516.
Siliciumcarbid, diamantähnliches (Franck) 251.
Sinallin (Gadamer) 1074.
Sinapin (Gadamer) 1074.
Sinapinsäure (Gadamer) 1075.
Sinigrin (Gadamer) 1074.
Sirup, Gewinnung aus Runkelrübenmelasse (Kastengren) 927*.
Sitosten (Burián) 1029.
Sitostendibromid (Burián) 1029.
Sitosterin (Burián) 1028.
Sitosterindibromid (Burián) 1029.
Sitosterylacetat (Burián) 1029.
Sitosterylbenzoat (Burián) 1029.
Sitosterylchlorid (Burián) 1029.
Sitosterylpropionat (Burián) 1029.
Sobrerol (Ginsberg) 419.
Sobrerythrit (Ginsberg) 420.
Socaloïn (Léger) 524.
Sodaberzeliit v. Långban (Sjögren) 378.
Soja-Saucen-Fabrikation (Nishimura) 817.
Solanumalkaloide, neue Goldsalze (Jowett) 818.
Speichel, Best. d. Rhodansalze (Wróblewski) 532.
Spektren d. Verbb. (de Gramont) 787.
Spektrum eines Elementes, Einfl. d. Druckes (Ames u. Humphreys) 324.
Spermaflecken, mikrochem. Erkennung (Lecco) 957.
Spermatozoen, Chemie (Mathews) 778.
Sprengpatronen (Mutzka) 720*. — Überzug (Mutzka) 536*.
Sprengstoffe, Darst. (Geserich) 928*.
Spritzflasche, brauchbare (Meade) 634. — neue (Stuhl) 5.
Stachhydrin (Herzig u. Meyer) 767.
Stärke, Chemie (Lintner) 841. — Darst. v. Verbb. mit Formaldehyd (Classen) 456*. — Einw. v. Diastase (Ling u. Baker) 22; d. Diastase (Mittelmeier) 1010. — Ester d. Formaldehydverbb., Darst. (Classen) 1016*. — Hydrolyse (Brown u. Pickering) 169. 464. — lösliche (Lintner) 841; Wróblewski) 842; (Syniewski) 1107. — Neuberechnung d. Wein'schen Tabelle zur Best. (Krug) 152. — Quellungswärme, Molekulargew. u. Ausdehnungskoeffizient (Rodewald) 1069. — unverkleisterte, Einw. d. Diastase (v. Sigmond) 614. — Verzuckerungsprodd. durch Diastase (Petit) 574.
Stärkebildung in Gerste u. Malz (Grüss) 363. 665.
Stärkeverzuckerung, Einw. v. Druck u. Temperatur (Lippmann) 557.
Stahl, Best. v. Phosphor (Mahon) 1157; verschiedener Elemente (Carnot u. Goutal) 504; d. Härtungs- u. Carbidkohle (v. Jüptner) 388; d. Nickels (Duau) 911. 983; d. P. (Schneider) 385; (Ohly) 1058; d. S. (Meade) 634. — Erhöhung d. Zähigkeit (Grambow) 452*. — gasvolumetrische Best. d. Kohlenstoffs (Donath u. Ehrenhofer) 61. — Löslichkeit des Phosphors (Campbell u. Babcock) 1119. — magnetische Eigenschaften (Van Tongel) 556. — Thermochemie Campbell u. Thompson) 888. — Vorbereiten zum Emaillieren (Niedringhaus) 156*. — Zustand d. fremden Elemente (Carnot u. Goutal) 516. 537.
Stalldünger, Erhaltung d. N. (Schneidewind) 52.
Stannosalze, mafsanalytitische Best. mit Jod (Joung) 1036.
Stativ über d. Bunsenbrenner (Steiger) 721.
Stearinanilid, Kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Stearolakton (Lewkowitsch) 184.
Steifeinlagen (Schurmann) 1126*.
Steine, Trockenverfahren (Klakow) 458*.
Steinkohlen, Best. d. schädlichen Schwefels (Langowoj) 433. 682.
Steinkohlenteeröle, Reinigung (Bad. Anilin- und Sodaf.) 653*.
Stercorin (Flint) 777.
Stereocaulsäure (Zopf) 954.
Stereoisomere d. Strukturformel CH_3.CBr (Wislicenus u. Schmidt) 260. — ungesättigte Verbb., Umlagerung durch Halogen im Sonnenlicht (Wislicenus) 259.
Sterilisierapparat (Dierks und Möllmann) 536*.
Sterilisieren v. Fll. (Ramstedt u. v. Bühler) 536*. — v. Nahrungsmitteln (Boldt & Vogel) 536*.
Stickoxydul, Absorption in wss. Lsgg. (Roth) 886. — Gemisch mit Äthan (Kuenen) 540. — Hydrat (Villard) 241. — spez. Gew. (Leduc) 1044.
Stickstoff, Atomgew. (Leduc) 609. — Best. mittels Alkalipersulfaten (Brunner) 389; mittels Brucin (Kuntze) 874; in Düngemitteln (Devarda) 64; im Guano (Schenke) 384. — Chemie (Evans) 132. — Erhaltung im Stalldünger (Schneidewind) 52. — Fixierung und Nitrifikation (Dehérain) 624. — Spektrochemie (Brühl) 81. — Verbrennung (Bleier) 93.
Stickstoffbestimmung, Kjeldahl'sche Fehlerquelle (Sjollema) 874.
Stickstoffdioxyd, Leitfähigkeit (Magnanini u. Malagnini) 460.
Stickstofffrage (Hellriegel, Wilfarth, Römer etc.) 959.
Stickstoffhaltige Stoffe, Verarbeitung (Pieper, Fellner u. Ziegler) 1086*.
Stickstoffmengen, welche durch Wiesenklee in verschiedene Bodenarten eingeführt werden (Passerini) 53.
Stickstoffsäuren, Affinitätsgröfsen u. Dissociationswärmen (Baur) 465.

Stickstoffwasserstoffs., Darst. (Dennstedt u. Göhlich) 1093.
Stilben, gewöhnliches (Otto u. Stoffel) 488.
— das zweite (Otto u. Stoffel) 488.
Stilbylmethylketon (Goldschmidt u. Knoepfer) 744.
Stockgranit, Königshainer (Hazard) 675.
Stoffe, wasserdichte, Darst. mittels Celluloid (The Publishing etc.) 964*.
Stoffwechsel, Einfl. d. Kohlehydrate, d. Fettes u. d. Leimes (Puglise) 620; d. Schilddrüse (Schöndorff) 867.
Stoffwechselversuche mit Caseïn, Phosphorausscheidung (Marcuse) 866.
Streumittel, Absorptionsvermögen für Ammoniumcarbonat (Passerini) 959.
Strom, elektrischer, Verteilung auf mehrere Ionen (v. Stackelberg) 513.
Strontiumborid, Darst. (Moissan u. Williams) 1095.
Strontiumsulfid, phosphoreszierendes (Mourelo) 96. 96.
Strontiumsulfide, phosphoreszierende, Beständigkeit (Mourelo) 933.
Strychnin, Einw. v. Bromacetophenon (Rumpel) 556.
Strychninacetophenonchlorid (Rumpel) 556.
Strychninbromacetophenonbromid (Rumpel) 556.
Styphninsäure (Gorter) 480.
Styrenylphenyltriazol (Cleve) 1149.
Styrol, umkehrbare Umwandlung in Metastyrol (Lemoine) 1024.
Suberyljodid (Markownikoff) 195.
Sublimat, Wechselwrkg. mit Ammoniumphosphat im Licht der Ionisationstheorie d. Lsgg. (Carnegie u. Burt) 934.
Succinanilid (Rogoff) 276.
Succinilobernsteinsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Süfsweine, Chemie (Kayser) 443.
Sulfanilsäure, Einw. von Tetramethyldiamidobenzhydrol (Suais) 27.
Sulfantimonite d. Silbers, Darst. (Sommerlad) 829.
Sulfarsenite d. Silbers, Darst. (Sommerlad) 829.
Sulfate, gemischte, d. Vitriolgruppe (Scott) 99.
Sulfatodiaquotriamminkobaltisulfat (Werner) 795.
Sulfatöfen, Temperaturmessungen (Schüler) 285.
Sulfobenzolazooxynaphtochinon (Kehrmann u. Goldenberg) 858.
Sulfoborit (Thaddéeff) 376.
Sulfocamphersäure (Blanc) 304.
Sulfocyanide, Darst. (Huntington) 454*.
Sulfonaphtalinazooxynaphtochinon (Kehrmann u. Goldenberg) 858.
Sulfonaphtolazofarbstoffe (Friedländer u. Taussig) 306.
Sulfone, Dibromsubstitute (Tröger) 952.
Sulfonormalcapronsäure (v. Bittó) 338.
Sulfonsäureblau (Reverdin) 1122.
Sulfonsäuren, Umlagerung (Bamberger u. u. Kunz) 1049.
Sulfoxyarsensäuren, Erkennung (Mac Gay) 386.
Sulfoxymolybdänate (Weinland u. Sommer) 470.
Sulfureïn d. Resorcins (Sisley) 848.
Sumach, venetianischer (Perkin) 1047.
Superoxydbildung (Engler u. Wild) 472.
Superphosphat, trockenes, Darst. (Payan) 52. — Trocknen und Zerkleinern (Nitsch u. Heymann) 607*.
Symmetrielehre (v. Fedorow) 628.
Synthesen, organ., durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Eisenchlorid (Nencki) 479.
System, periodisches, graphische Darst. (Loew) 89.

Tagatose (de Bruyn u. van Ekenstein) 1105.
Talg, Nachw. im Schweinefett (Ballo) 392.
Talose (de Bruyn u. van Ekenstein) 1105. 1174.
Tang, Gewinnung wichtiger organ. Prodd. (Krefting) 1054.
Tangsäure (Krefting) 1054.
Tannin, Best. durch Hautpulver (Yocum) 282. — Kondensationsprod. mit Formaldehyd (Merck) 1063*. — im Olivenöl (Canzoneri) 782.
Tanninbraun, B. (Reverdin) 448.
Teerfarbstoffe, Charakterisierung (Teixera) 819. 992. — welche zur künstl. Färbung d. Weins verwendet werden (Raimondi) 74.
Teeröle, Reinigung (Badische Anilin- und Sodafabrik) 1126*.
Tellur (Keller) 1092. — Trennung vom Antimon (Muthmann u. Schroeder) 388.
Tellurbromidbromhydrat (Metzner) 327.
Tellurchloridchlorhydrat (Metzner) 406.
Tellurfluoridfluorhydrat (Metzner) 407.
Tellurjodidjodhydrat (Metzner) 327.
Telluroxyfluoride (Metzner) 407.
Terebenthen s. Linksterebenthen.
Terebinsäure (Barbier u. Léser) 300.
Terephtalsäure (Salzer) 275; (Bialobrzeski) 480.
Terpenalkohol, neuer, Darst. (Heine & Co.) 1063*.
Terpene (Wallach) 121.
Terpenreihe, Cis-trans-Isomerie (Ginsberg) 420. — monocyklische tertiäre Alkohole, Einw. v. Essigsäureanhydrid (Ginsberg) 417.
Terpentinöl (Conradson) 449. — Best. v. Harzöl (Aignan) 396.
Terpin, wasserfreies (Ginsberg) 417.

Terpineol (Ginsberg) 417. — Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 248.
Terpinhydrat (Ginsberg) 419.
Tertiärbutylbenzoësäure (Bialobrzeski) 480.
Tertiärbutyltoluol (Bialobrzeski) 480.
Tetraacetylbromsalicin (Visser) 1075.
Tetraacetylchlorsalicin (Visser) 1075.
Tetraacetyljodsalicin (Visser) 1075.
Tetraacetylmethylaminpropandiolchlordrat (Piloty u. Ruff) 838.
Tetraacetylsalicin (Visser) 1075.
Tetraäthylalloxantin (Sembritski 736.
Tetraäthylamidophenolsaccharein (Monnet u. Koetschet) 522.
Tetraäthyltetraamidotetraphenyläthan (Biltz) 198.
Tetraalkylharnsäuren, Darst. aus Harns. (Fischer) 1016*.
Tetraamidotetraphenyläthan (Biltz) 198.
Tetrabromäthan (Biltz) 179.
Tetrabromanilin (Claus u. Wallbaum) 705.
Tetrabrombenzonitril (Claus u. Wallbaum) 705.
Tetrabromdifluoräthan (Swarts) 1099.
Tetrabromfurfuran, Absorption v. Sauerstoff (Torrey) 575.
Tetrabromnitrobenzol (Claus u. Wallbaum) 705.
Tetrabrompropan (Lespieau) 181.
Tetrabrompropanol (Lespieau) 182.
Tetrabrompropanoxymethan (Lespieau) 182.
Tetrabromtetraphenyläthylen (Biltz) 198.
Tetracetylaminodioxynaphtalin (Nietzki u. Knapp) 125.
Tetracetyldiaminohydrochinon (Kehrmann u. Betsch) 847.
Tetrachloräthan (Biltz) 179.
Tetrachlorbenzonitril (Claus u. Wallbaum) 706.
Tetrachlorchinolin (Edinger) 1143.
Tetrachlorisonikotinsäure (Sell u. Dootson) 765.
Tetrachlorisonikotinsäurechlorid (Sell u. Dootson) 765.
Tetrachlorkohlenstoff, Hydrat (Villard) 243. — Rk. (Schmitz-Dumont) 265.
Tetrachlorpyridin (Sell u. Dootson) 766.
Tetrahydrocarveol, Darst. (Kondakoff u. u. Gorbunoff) 862.
Tetrahydrochinolin, Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Maass u. Wolffenstein) 1026.
Tetrahydrodinaphtochinonoxyd (Wichelhaus) 1026.
Tetrahydroharmin (O. Fischer) 1185.
Tetrahydroisochinolin (Maass u. Wolffenstein) 1027. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Maass u. Wolffenstein) 1026.
Tetrahydroisochinolinsulfosäure (Maass u. Wolffenstein) 1027.
Tetrahydroxylol (Knoevenagel u. Garvey) 701.
Tetrajodäthylen (Biltz) 179.
Tetramethyläthylendiamin (Freund) 315; (Freund u. Michaels) 317.
Tetramethyläthylennitrosochlorid, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 83.
Tetramethyldiamidobenzhydrol, Einw. auf Sulfanils. (Suais) 27.
Tetramethyldiamidophenyloxanthranol (Haller u. Guyot) 591.
Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol, symmetrisches (Haller u. Guyot) 591.
Tetramidobenzol, symmetrisches, Synthese mittels Dinitrodichlorbenzol (Nietzki u. Schedler) 546.
Tetranitrocellulose, Darst. v. Lsgg. (Bronnert) 454*.
Tetranitrodiphenylsulfid, Darst. (Aktienges. für Anilinfabr.) 1167*.
Tetranitrotetraphenyläthan (Biltz) 198.
Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd (Biltz) 198.
Tetranitrotetraphenyläthylen (Biltz) 198.
Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd (Biltz) 198.
Tetraoxylazobenzol (Heilpern) 588.
Tetraphenyläthylen (Biltz) 198.
Tetraphenylenfurfuran (Japp u. Findlay) 1074.
Tetraphenylmethan (Gomberg) 853.
Tetrarhodanatodiamminochromsaure Salze (Richter) 1135.
Tetraspartid (Schiff) 1103.
Tetrasparts. (Schiff) 1103.
Tetrazine, Nomenklatur (Pinner) 945.
Tetrazotsäuren (Lossen) 948. 1020. 1022.
Tetrazoverbindungen d. Diphenylreihe, Darst. (Farbenfabriken) 456*.
Tetrolsäure (Lespieau) 183.
Textilstoffe, animalische, seideähnlicher Glanz (Koethe) 964*.
Thallium, Darst. durch Elektrolyse (Foerster) 468.
Thalliumsalze, Verbb.: $3TlF.ZrF_4$, $5TlF.3ZrF_4.H_2O$, $TlF.ZrF_4$ u. $TlF.ZrF_4.H_2O$ (Wells u. Foote) 94.
Thaumasit (Pisani) 1193.
Thebaïn (Freund) 314. — Einw. v. Essigsäureanhydrid (Freund u. Göbel) 317; v. verdünnter Salzs. (Freund u. Michaels) 317.
Thebainjodmethylat (Freund) 315.
Thebaolchinon (Freund) 316; (Freund u. Göbel) 317.
Thebenin (Freund) 314; (Freund u. Michaels) 317.
Thebeninmethinmethyljodid (Freund u. Michaels) 317.
Thebenol (Freund) 314; (Freund u. Michaels) 317.
Thebenylphenylthioharnstoff (Freund u. Michaels) 317.
Thee, Extrakt (Alexander-Katz) 536*.
Theefälschung, neue (Delaite u. Lonay) 783.

Theobromin (E. Fischer) 1108. — Abkömmlinge (Van der Slooten) 737. 1047. — Löslichkeit (Göckel) 402. — Synthese (Fischer) 737.
Thermochemische Verfolgung einiger Rkk. in alkoholischen Lsgg. (Tanatar u. Pisarjevsky) 171.
Thermodynamik (Duhem) 12. — d. Krystalle, Theorie (v. Fedorow) 628.
Thiënyläthan (Nahke) 845.
Thioäthylamin (Gabriel u. Eschenbach) 1108.
Thiocarballylamidophenylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Thiocarbanilidobenzhydroxylamin (Beckmann u. Schonermark) 704.
Thiocarbanilidophenylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 704.
Thiocarbmethylamidophenylhydroxylamin (Beckmann u. Schoenermark) 705.
Thiochinanthren (Edinger) 1143.
Thioessigsäureanhydrid, Verb. mit As (Tarugi) 770.
Thioharnstoff (Hantzsch) 281. — (Solonina) 849.
Thiohydantoine (Dixon) 195.
Thionaphten (Komppa) 270.
Thionaphtylnaphtylsulfonaceton (Troeger u. Bolm) 126.
Thionol (Vidal) 748.
Thionolin (Vidal) 749.
Thionolschwarz (Vidal) 748.
Thiophen, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 81. — Kondensation mit Benzotrichlorid (Nahke) 845. — Molekulargröfse (Beckmann) 83.
Thiophenstilben (Nahke) 845.
Thiophenylketotetrahydrochinazolin (Mac Coy) 412.
Thiophenylnaphtylsulfonaceton (Troeger u. Bolm) 126.
Thomasmehle, Best. d. citratlöslichen Phosphors. (Böttcher) 983. — Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit (Wagner) 1037.
Thomasphosphatmehlproben, Unters. (Verband landwirtsch. Vers.-Stationen) 1087.
Thomasprozefs, Fortschritte (Kintzlé) 235.
Thomasschlacken, Citratlöslichkeitsverhältnisse (Foerster) 65. — Wertmesser (Woy) 807.
Thone, Zus. (Vogt) 1113.
Thonerde, Best. in d. Mineralphosphaten (Lindet) 642; in Phosphaten (Blattner) 71; in d. Phosphaten (Blattner u. Brasseur) 642. — Reduzierbarkeit auf thermochem. Grundlage (Richards) 251. — Trennung v. Eisenoxyd mit Natriumsuperoxyd (Glaser) 715.
Thonröhren, Rauhen d. Oberfläche (Deutsche Thonröhren etc.) 453*.
Thonwaren, Trockenverfahren (Klakow) 453*.
Thorerde, Gewinnung aus Monazitsand (Fronstein u. Mai) 1087*.
Thorium, Chemie (Krüss) 252. — geschmolzenes, Darst. (Moissan u. Etard) 1134. — Gewinnung aus Monazit (Nitze) 1112. — Trennung v. Zirkon (Delafontaine) 70.
Thoriumbromid (Lesinsky und Gundlich) 790.
Thoriumcarbid, Darst. (Moissan u. Etard) 1134.
Thoriumchlorid (Krüss) 252.
Thoriumhydrat (Krüss) 252.
Thoriumjodid (Lesinsky u. Gundlich) 791.
Thoriumoxychlorid (Krüss) 252.
Thran, Abscheidung aus animalischen Substanzen (The Fish Utilization) 923*.
Thymethyloxäthylamin (Freund) 315.
Thymol (Schumann u. Kremers) 42. — Best. in Ölen (Kremers u. Schreiner) 147.
Thyreoïdin (Notkin) 157*.
Tierkohle, oxydierende Eigenschaften (Dupony) 1094.
Tierisches Leben ohne Bakterien im Verdauungskanal (Nuttall u. Thierfelder) 367.
Titan, Zustand im Eisen (Carnot u. Goutal) 538.
Titansäure, Verb. mit Äpfels. (Berg) 1103. — Verbreitung an der Erdoberfläche (Dunnington) 1112.
Titanstickstoffcyanid (Franck) 255.
Titrieren mit dem Elektrometer als Indikator (Böttger) 1155.
Titriermethode, galvanometrische (Salomon) 873.
Tolenyldioxytetrazotsäure (Lossen, Hess, Kirschnick u. Schneider) 949.
Tolenyldioxytetrazotsaures Kalium, Zers. durch Salzs. (Lossen u. Hess) 950.
Tolenylhydrazidin (Pinner) 753.
Tolenylhydrazidinchlorhydrat (Pinner) 974.
Tolenylimidoäther, Derriv. (Pinner) 973.
Tolenylnaphtenylhydrazidin (Pinner u. Salomon) 754.
Tolenyloxytetrazotsäure (Lossen, Hess, Kirschnick u. Schneider) 949; (Lossen u. Schneider) 1021; (Lossen u. Kirschnick) 1022.
Tolidin (Ehrhardt) 734.
Tolubalsam, Verfälschung (Braithwaite) 427.
Toluchinoxalin, Molekularrefraktion und -dispersion (Brühl) 82.
Toluidin (Bischoff) 1143.
Toluidinkadmiumbromid (Tombeck) 352.
Toluidinkadmiumchlorid (Tombeck) 352.
Toluidinkadmiumjodid (Tombeck) 352.
Toluidinzinkbromid (Tombeck) 352.
Toluidinzinkchlorid (Tombeck) 352.
Toluidinzinkjodid (Tombeck) 352.
Toluidoacetamid (Bischoff) 1143.
Toluidobuttersäureäthylester (Bischoff) 1143.
Toluidobuttersäureamid (Bischoff) 1143.
Toluidodipropyldiphtalimid (Fränkel) 1141.
Toluidoisovaleriansäure (Bischoff) 1143.

Toluidoisovaleriansäureäthylester (Bischoff) 1143.
Toluidophenylessigsäureäthylester (Bischoff) 1143.
Toluidopropionsäureäthylester (Bischoff) 1143.
Toluidopropionsäureamid (Bischoff) 1143.
Toluidopropionsäuretoluid (Bischoff) 1143.
Toluidopropylharnstoff (Fränkel) 1145.
Toluidopropylphtalimid (Fränkel) 1144.
Toluol, dielektr. Verh. (Philip) 825. — Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Einführung von Radikalen (Verley) 1171. — Nitrierung (Collie u. Friswell) 547.
Toluolazokresolchlorhydrat (Hewitt u. Pope) 347.
Toluolazooxynaphtochinon (Kehrmann und Goldenberg) 858.
Toluolazophenolchlorhydrat (Hewitt und Pope) 347.
Toluolbenzoësäureamid (Kippenberg) 30.
Toluol-Benzolmischungen (Haissig) 1175.
Toluolsulfonamid. kryoskop. Verh. (Auwers) 514.
Toluylcarbinolacetat (Collet) 26.
Toluylendiamin, Einw. v. Chlor (Bergmann u. Francke) 288.
Toluylendiaminäthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Hemmy) 861.
Toluylpicolinsäure (Just) 763.
Toluyltolenylhydrazidin (Pinner) 974.
Tolylaldehyd aus Toluol (Gattermann und Koch) 348.
Tolylazohydroxybenzylamid (Bamberger u. Renauld) 1051.
Tolyldihydroketochinazolin (Kippenberg) 30.
Tolyldimethyldialkylamidopyrazolon, Darst. (Farbwerke) 654*.
Tolylhydrazon (Schiff u. Viciani) 106.
Tolylhydroxylamin, Einw. von SO_2 (Bretschneider) 36.
Tolyliminodiessigsäureimid (Bischoff) 1143.
Tolylmaleäminsäure (Dunlap u. Phelps) 263.
Tolylnaphtyltriazol (Pinner u. Salomon) 754.
Tolylphenpenthiazol (Kippenberg) 31.
Tolylpyridylketon (Just) 763.
Tolylpyrydorthooxazinon (Just) 763.
Tolylsulfonpropylensulfid (Tröger) 953.
Tolylsulfonpropylenthioglykol (Tröger) 953.
Tolyltetrahydroketochinazolin (Kippenberg) 30.
Tolyltetrahydrothiochinazolin (Kippenberg) 30.
Tonometrische Unterss. v. Lsgg. (Folkman) 170. 690.
Topaskrystalle vom Ural, Einschlüsse (Tolstopiatow) 602.
Torf, Best. d. Trockensubstanz (Tryller) 393.
Toscanite (Washington) 1198.
Toxikologie (Loew) 774.
Transcamphansäure, inaktive (Kipping u. Pope) 302.
Transcamphotricarbonsäure, inaktive (Kipping u. Pope) 303.
Transcamphotricarbonsäureanhydrid (Kipping u. Pope) 303.
Transcyklohexanole (Knoevenagel) 697.
Transdihydroisophorol (Knoevenagel und Fischer) 702.
Transdimethylcyklohexanol (Knoevenagel u. Wedemeyer) 701.
Transmethylisopropylcyklohexanol (Knoevenagel u. Wedemeyer) 701.
Trans-Terpin (Ginsberg) 420.
Trapa natans, Asche (Thoms) 956.
Trafs (Lunge u. Millberg) 484.
Traubensäurebenzylimid (Meissner) 340.
Traubenzucker, gasvolumetrische Best. für klinische Unterss. (Riegler) 917.
Traubenzuckerfabrikation (Hülsmann) 74.
Treibriemen (The Publishing etc.) 720*.
Triacetin (Geitel) 474.
Triacetylamidoorcin (Henrich) 28.
Triacetylaminoresorcin (Kehrmann und Betsch) 847.
Triacetylbaptigenin (Gorter) 429.
Triacetyldiglycerin (Geitel) 474.
Triacetylgallacetophenon (Löwy) 207.
Triacetylkosin (Daccomo u. Malagnini) 1076.
Triacetyllariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 976.
Triacetylmethylaminopropandichlorhydrat (Piloty u. Ruff) 833.
Triacetyloxyphenylendiamin (Kehrmann u. Betsch) 846.
Triacetylresorcinsaccharein (Monnet und Koetschet) 522.
Triamidoazobenzol (Möhlau u. Meyer) 1020.
Triäthanolamin, Molekulardispersion (Knorr) 192.
Triäthylacetaldehydammoniumchlorid (Stoermer u. Prall) 187.
Triäthylglykokoll (Stoermer u. Prall) 187.
Triäthylidenphenylhydrazin (Fischer) 112.
Triäthylphosphin, langsame Oxydation (Jorissen) 574. — Oxydation (Engler u. Wild) 472.
Triamidazobenzol (Täuber und Walder) 850.
Triamidochlorbenzol (Nietzki u. Schedler) 346.
Triamminkobaltsalze (Werner) 794.
Tribenzoylbaptigenin (Gorter) 430.
Tribenzoyldiamidodibenzylamin (Birk und Lehrmann) 277.
Tribenzoylenbenzol (v. Kostanecki u. Laczkowski) 854.
Tribenzoylgallussäure, Darst. (Chem. Fab. Landshoff u. Meyer) 1064*.
Tribenzoylkosin (Daccomo u. Malagnini) 1076.
Tribromanilin (Wegscheider) 272.

Tribromanilin (Claus u. Wallbaum) 706. — Einw. v. Cu_2Cl_2 (Wegscheider) 615.
Tribrombenzoësäure aus Tribromanilin (Wegscheider) 272.
Tribrombenzolazoacetessigester (Kjellin) 730.
Tribrombenzoldiazocyanid benzolsulfinsäure (Hantzsch u. Glogauer) 1182.
Tribrombenzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 103.
Tribrombenzolsyndiazocyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Tribrombernsteinsäurealdoxim (Hill und Allen) 573.
Tribromdiazoniumjodid, Jodkadmiumdoppelsalze (Hantzsch) 1053.
Tribromdiazoniumquecksilberbromid (Hantzsch) 1053.
Tribromdifluoräthan (Swarts) 1099.
Tribromdiketopentamethylen (Dieckmann) 200.
Tribromkresotinsäure (Liebermann u. Voswinckel) 497.
Tribromphenyltribromäthan (Biltz) 199.
Tribrompropanol (Lespieau) 182.
Tribrompropanoxymethan (Lespieau) 182.
Tribrompropen (Lespieau) 182.
Tribrompropenoxymethan (Lespieau) 182.
Tricarballylsäure (Fittig) 839.
Trichloräthylidendiphenylhydrazin (Causse) 111.
Trichloramidopyridin (Sell und Dootson) 767.
Trichloranilin (Wegscheider) 272.
Trichlorbenzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 1053.
Trichlorbenzoldiazoniumhaloide (Hantzsch) 1053.
Trichlorbenzolsyndiazobenzol (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Trichlorbenzolsyndiazocyanid (Hantzsch u. Danziger) 1180.
Trichlordiamidotoluol, Einwrkg. v. Chlor (Prenntzell) 290.
Trichlordiazoniumchlorid (Hantzsch) 102.
Trichlordiazoniumchloridbromidjodid (Hantzsch) 1053.
Trichlordiazoniumchloriddibromid (Hantzsch) 1053.
Trichlordiazoniumchloriddijodid (Hantzsch) 1053.
Trichlordiazoniumjodiddichlorid (Hantzsch) 1053.
Trichloressigsäure, Elektrolyse (Elbs und Kratz) 475. — elektrolytische Leitfähigkeit (Rivals) 1041.
Trichlorjodbenzol (Hantzsch) 1053.
Trichlornaphtalin (Armstrong u. Wynne) 553.
Trichlornaphtylphosphat (Autenrieth) 1009.
Trichlorphenylphosphat (Autenrieth) 1009.
Trichlorphosphanil (Gilpin) 37.
Trichlorpurin (Fischer) 1004. 1005.
Trichlorpyridinplatosaure Salze (Werner u. Fassbender) 793.
Trichlorstickstoff (Hentschel) 467.
Trifluordibromäthan (Swarts) 1099.
Triformaläthylamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Triformalmethylamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Triformalpropylamin, Molekularrefraktion u. -dispersion (Brühl) 82.
Triglyceride, Zers. durch Basen, verdünnte Säuren, resp. W. (Geitel) 475.
Trigonellin (Pictet u. Genequand) 863.
Trihydroxypikolin (Lapworth und Collie) 491.
Trijodamidobenzoësäure (Kretzer) 744.
Trijodchlorbenzoësäuredichlorid (Kretzer) 745.
Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid (Kretzer) 745.
Trikresylphosphat (Autenrieth) 1009.
Trimerkurisulfat (Rây) 726.
Trimethylamin (Freund) 315.
Trimethylaminocyklohexen (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Trimethylbenzopyrogallol (Bartolotti) 664.
Trimethylchlorbrenzkatechin (Hodes) 292.
Trimethylchlorchinon (Hodes) 292.
Trimethylchlorcyklohexadien (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Trimethylcumaron (Stoermer u. Schroeder) 858.
Trimethylcyklohexen (Knoevenagel u. Fischer) 702.
Trimethylcyklohexenon (Knoevenagel und Fischer) 702.
Trimethyldioxypurin (Fischer) 750; (Fischer u. Ach) 1004.
Trimethylenbromonitroglykol (Henry) 1100.
Trimethylendisaccharin (Weber u. Tollens) 1107.
Trimethylenharnstoff (Schacht) 194. 736.
Trimethylenthioharnstoff (Schacht) 194. 195. 736.
Trimethylentolyldiamin (Fränkel) 1144.
Trimethylentolylharnstoff (Fränkel) 1145.
Trimethylentolylthioharnstoff (Fränkel) 1145.
Trimethylenverbindungen (Henry) 344.
Trimethylessigsäure (Vorländer u. Kalkow) 1020.
Trimethylindolin (Piccinini) 121.
Trimethylindolinol (Piccinini) 120.
Trimethyloxyindolin (Piccinini) 120.
Trimethylphloroacetophenon (Friedländer u. Schnell) 855.
Trimethylphloroglucin (Friedländer und Schnell) 855.
Trinaphtylphosphat (Autenrieth) 1009.
Trinitrobromäthylguajakoläther (di Boscogrande) 481.
Trinitrodinitrosonaphtol (Nietzki u. Knapp) 124.

Trinitronaphtolfuarazan (Nietzki u. Knapp) 124.
Trinkbranntwein, Best. d. Fusels (Jürgens) 149. 150.
Trinkwasser (Künnemann) 1190.
Trioxybenzophenon (Bartolotti) 664.
Trioxymethylen (Delépine) 341.
Triphenoxazinphenylazin (O. Fischer und Giesen) 1151.
Triphenylacetonitril (Biltz) 199.
Triphenyläthan (Biltz) 199.
Triphenyläthandiol (Gardeur) 662.
Triphenyläthanon (Gardeur) 660.
Triphenyläthanonphenylhydrazon (Gardeur) 661.
Triphenyläthylalkohol (Gardeur) 661.
Triphenyläthylenoxyd (Gardeur) 662.
Triphenylakrylsäure, isomere (Meyer und Weil) 118.
Triphenylbromäthanon (Gardeur) 661.
Triphenylbromäthylen (Gardeur) 662.
Triphenylcarbinol (Smith) 589.
Triphenylchloräthanon (Gardeur) 661.
Triphenylchloräthylen (Gardeur) 662.
Triphenylglykol (Gardeur) 662.
Triphenylmethan (Markownikoff) 195; (Kuriloff) 515. — Einw. v. Salpeters. (Smith) 589.
Triphenylmethanazobenzol (Gomberg) 853.
Triphenylmethanhydrazobenzol (Gomberg) 853.
Triphenylmilchsäure (Meyer und Weil) 118.
Triphenylphosphat (Autenrieth) 1009.
Triphenyltetrahydropyron (Goldschmiedt u. Knoepfer) 744.
Triphenylvinylacetat (Biltz) 199.
Triphenylvinylalkohol (Biltz) 198.
Tripropylacetaldehydammoniumchlorid (Stoermer u. Prall) 188.
Tripropylglykokoll (Stoermer und Prall) 188.
Trirhodanatodiaquodiamminchrom (Richter) 1186.
Triscyklotrimethylenbenzol (Wallach) 29.
Trisilbersulfoantimonit (Pouget) 331.
Trithiënylmethan (Nahke) 845.
Trockenapparat (Fehr u. Wolff) 1083*.
Trockenröhren (Bleier) 1155.
Trockenschrank (Gantter) 163.
Trockentrommel, rotierende (Schöning) 653*.
Trockenvorrichtung (Möller) 820*.
Trocknen oder Glühen körniger, pulveriger oder schlammiger Massen (Tiemann) 822*.
Trommel, drehbare, mit Förderschnecke (Fellner u. Ziegler) 821*.
Tropeïne d. Triacetonaminreihe (Harries) 581.
Trypsinverdauung (Böhmann) 904.
Tuberkelbacillus, Prodd. (de Schweinitz u. Dorset) 1180.
Türkischrot, Färben in Rufsland (Spady) 78.
Türkischrotöl (Bogajevsky) 337.
Turbine (Tryller) 457.
Turmaline v. Elba (d'Achiardi) 633.
Turmalingestein (Judd) 879.
Tyrosin (Röhmann) 904.
Tyrosinäthylester (Röhmann) 904.

Überchromsäure, Rolle bei d. langsamen Oxydation (Bach) 828. — Salze (Wiede) 997.
Überkohlensäure, Rolle bei d. langsamen Oxydation (Bach) 828.
Übersättigung (Stähli) 885.
Überschmelzung (Stähli) 885.
Überschmelzung, Korrektion (Ponsot) 566.
Überschwefelsäure (Marshall) 173. — elektrolytische Bildg. (Richarz) 886.
Überwallungsharze (Bamberger u. Landsiedl) 975.
Umlaufregler (Berlin-Anhaltische Maschinenbauaktienges.) 608*.
Unterjodige Säure (Taylor) 327. 407.
Untersalpetersäure, Best. (Grützner) 384.
Untersuchung, photochemisch gerichtliche (Cohen) 652.
Uracilcarbonsäureester (Müller) 478.
Urämie (Gottheimer) 1077.
Urämische Zustände, Entstehung (Bohne) 919.
Uransäure, Hydroxylaminammoniakverbb. (Hofmann) 469.
Urate, wasserlösliche, organischer Basen (Goldschmidt) 29.
Urazin (Purgotti) 264. 569.
Ureometer, klinisches (della Torre) 60.
Urethane (Folin) 23.
Urobilin, Nachw. (Lépinois) 1162. — in normalen Harnen (Saillet) 865.
Uroprotsäure (Cloetta) 1154.
Usninsäure (Zopf) 954.

Vakuumtrockenapparat (Schramm) 821*.
Valenz, Rückführung auf die Wirkung anziehender u. abstofsender Kräfte (Rösch) 89.
Valeraldehyd, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 247.
Valeriansäure, Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246.
Valeryltetrahydrobenzoësäure (Ciamician u. Silber) 319.
Vanadin im Rutil (Giles) 1111.
Vanadiumsesquioxyd, Alaune (Piccini) 102.
Vanillin, Darst. durch Elektrolyse (v. Heyden Nachf.) 454*; aus Eugenol (Pum) 454*; (Haarmann u. Reimer) 1166*; aus Protokatechualdehydkohlensäuremethylester (Soc. Chim. des Usines) 1016*. —

Trennung v. Methoxysalicylaldehyd (Soc. Chim. des Usines etc.) 686*.
Veratrylbenzaldehydin (Moureu) 421.
Veratrylendiamin (Moureu) 421. 800.
Veratrylphenanthrazin (Moureu) 421.
Verbindung $(C_3H_6N_2S)_2.C_2H_4Br_2$ aus Äthylenthioharnstoff und Äthylenbromid (Schacht) 194.
Verbindung $C_6Cl(N_2H_2C_6H_5)_2(CH_3)O$ (Bergmann u. Francke) 289.
Verbindung $C_7H_7N_3O_3 + H_2O$ (Jovitschitsch) 1102.
Verbindung $(C_7H_9NO_{1.5})_x$ (Jovitschitsch) 1102.
Verbindung $C_8H_{12}N_4O_2$ (Scholl) 107.
Verbindung $C_8H_{13}CO.CH_2.COOC_2H_5$ (Blanc) 304.
Verbindung $C_9H_8N_2O—C_6H_5.C(CN):CH:N(OH)H$ (?) (Walther u. Schickler) 116.
Verbindung $2(C_{10}H_{16}.2HCl)$ aus Lisabol-Myrrha (Tucholka) 428.
Verbindung $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$ (Francke) 292.
Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ (Prenntzell) 290.
Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ (Bergmann u. Francke) 289.
Verbindung $C_{10}H_{11}N_3O_4$ (Jovitschitsch) 1102.
Verbindung $C_{12}H_6Cl_6O$ (Bergmann und Francke) 289.
Verbindung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ (Scholl und Baumann) 109.
Verbindung $C_{12}H_{26}N_2O_2$ (Vorländer und Kalkow) 1019.
Verbindung $C_{14}H_7O_6NH_2$ (Bamberger und Böck) 617.
Verbindung $C_{14}H_7O_5NO_2$ (Bamberger und Böck) 617.
Verbindung $C_{14}H_7O_5Na_3$ (Hewitt u. Pope) 740.
Verbindung $(C_{14}H_{10}N)_x$ (Minunni) 901.
Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ (Pinner) 946.
Verbindung $C_{14}H_{17}N_3O_2$ (Pinner) 946.
Verbindung $C_{14}H_{17}N_5O_8$ (Scholl und Baumann) 110.
Verbindung $C_{15}H_9BrO_2$ (Vongerichten) 1184.
Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ (Scholl) 107.
Verbindung $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (Scholl) 107.
Verbindung $C_{16}H_{13}O_3J$ (Freund) 315.
Verbindung $C_{16}H_{20}N_6O_6$ (Sembritzki) 736.
Verbindung $C_{17}H_{15}N_3O_3$ (Walther u. Kausch) 939.
Verbindung $C_{18}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(CN):C.C:C(CN).C_6H_5$ (?) (Walther u. Schickler) 116.
Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (Mohr) 947. 948.
Verbindung $C_{18}H_{17}N_3O_3$ (Scholl) 107.
Verbindung $C_{20}H_{16}N_2O$ (Mac Coy) 118.
Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ (Mac Coy) 412.
Verbindung $C_{20}H_{17}N_3$ (Muttelet) 548.
Verbindung $C_{20}H_{17}N_3O_7$ (Scholl) 107.
Verbindung $C_{22}H_{22}N_4O_3$ (Paal u. Haertel) 731.
Verbindung $C_{26}H_{20}N_4$ (Mac Coy) 117.
Verbindung $C_{26}H_{20}N_4$ (Mac Coy) 412.
Verbindung $C_{28}H_{20}N_2O_3$ (Minunni) 901.
Verbindung $C_{30}H_{23}O_7F$ (Harries u. Hübner) 581.
Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$ (Minunni) 899.
Verbindung $HO.CH_2.CH_2.C(NO_2):(CH_2.N:C_5H_{10})_2$ (Henry) 337.
Verbindung $N_2H_2Hg_2Cl_2$ (Hofmann u. Marburg) 852.
Verbindung $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$ (Hofmann u. Marburg) 853.
Verbindung $N_2H_4HgCl_2$ (Hofmann u. Marburg) 852.
Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege (Phelps) 1199.
Verbrennungsschiffchen mit Abteilungen (Murmann) 163.
Verdampfgefäfs (Betche) 1083*.
Verdampfverfahren (Theisen) 398*.
Verdauung ohne Bakterien (Nuttall und Thierfelder) 367. — Spaltung d. Eiweifses (Fränkel) 866.
Verdauungsfermente, Einflufs d. Borsäure (Cripps) 500. — Einw. gewisser Körper (Simons) 904.
Verdauungsfermentpräparate, Darst. aus tierischen Organen (Canrick) 1085*.
Verdauungskanal, Inhalt unter verschiedenen Bedingungen (Gillespie) 778. — Verh. animalischer u. vegetabilischer Nahrungsmittel (Hammerl, Kermauner, Möller & Prausnitz) 668.
Verkettungen (Bischoff) 1047. 1048. 1143. 1144.
Verseifung, kalte (Henriques) 238. 446.
Verseifungszahlbestimmung (Henriques; Hefelmann) 436.
Verteilungsgleichgewicht (Bucherer) 12
Vesuvian (Graber) 1111.
Vesuvin (Täuber u. Walder) 850.
Viehfutter, Erhitzen und Dämpfen (Reufs) 924*.
Vignin (Osborne u. Campbell) 318.
Vinylamin (Gabriel u. Eschenbach) 1107.
Vinylbenzoësäure, diphenylierte (Meyer u. Weil) 118.
Vinylbrenzkatechin (Kunz-Krause) 351.
Vinyldiacetonalkamin, Methylierung (Harries) 582.
Viscoïd (Crofs) 655*.
Viskosimeter (Singer) 1041; (Dupont) 1091.
Vogelknochen, Mineralstoffgehalt (Düring) 776.
Vollmilch, abnorm zusammengesetzte (Weller) 210.
Voltameter (Foerster) 5.
Volumeter (Hodgkinson) 881.
Vulkanische Produkte von d. Sandwichsinseln (Goldsmith) 673.
Vulpinsäure (Hesse) 772.
Vulsinite (Washington) 1198.

Wachs, Best. d. Ceresins (Blarez) 918.
Wärmeaustauschvorrichtung (Müller) 154*.
Wärmebildung im Tierkörper (Berthelot) 596.
Wärmekapazitätsdifferenzen, Veränderlichkeit (Bogajevsky) 324.
Wärmeleitung (Bredig) 513.
Wässer, aromatische, Best. d. ätherischen Öls (Beckurts u. Frerichs) 716.
Wage zur Best. kleiner Gewichte (v. Seelhorst) 2.
Wasser aus einer Austernfischerei, Analyse (Cassal) 426. — Best. der Nitrite (Baudet und Jandrier) 65. — Best. der organ. Substanz (Marboutin u. Franck) 980. — Dielektriziätskonstante und Absorptionsindex (Drude) 246. — filtrieren (Dünkelberg) 155*. — kolorimetrische Best. d. Ammoniaks, d. salpetrigen S. u. d. Eisens (König) 712.
Waschflasche für Gase mit doppelter Wrkg. (Famulari) 657. — neue (Walter) 321.
Wasseranalyse (Rössing) 218.
Wasserdampf, Einw. von Kohlenoxyd (de Hemptinne) 1045.
Wasserdampfdestillation (Junghahn) 722.
Wasserdichte Überzüge (Grist) 534*.
Wasserfilter (Kohlmeyer) 606*.
Wasserglas, Darst. (Propfe) 453*. — Gewinnung (Propfe) 156*.
Wasserprober Securitas (Hundeshagen u. Philip) 910.
Wasserreinigung (Schröder) 398*.
Wasserreinigungsapparat mit tangentialem Wassereinfluſs (Braun & Co.) 824*.
Wasserreinigungsapparate, Kipptrog (Reinecken) 824*.
Wasserreinigungsverfahren mittels Permanganat (Boisserant) 824*.
Wasserstoff, Beginn d. Verb. mit Sauerstoff (Berthelot) 609. — Einw. v. Kohlenoxyd (de Hemptinne) 1045. — Einw. d. Lichtes auf Mischungen mit Chlor (Gautier und Hélier) 173. — nascierender (Tommasi) 467. — Zähigkeit (Raleigh) 1096.
Wasserstoffionen, Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit u. Konzentration (Palmaer) 10.
Wasserstoffsuperoxyd, Zers. durch Ag_2O (Berthelot) 16. – Zers. durch ammoniakal. Ag_2O (Berthelot) 17.
Wasserstrahlluftpumpe, neue (Greiner und Friedrichs) 657.
Wassertierbehälter (v. Stieglitz) 1167*.
Wasseruntersuchung, bakteriolog., Wert v. sanitären Standpunkte (Dunham) 623. — Fortschritte (Emmerich) 382.
Wechselströme, Umwandlung in Gleichströme (Grätz) 786.
Wein, Absorption von Sauerstoff beim Brechen (Laborde) 649. — Best. d. Alkohols (Morpurgo) 230; des Glycerins (Boettinger) 685; des Saccharins (Morpurgo) 531; der Saccharose (Bornträger) 987; von Weinstein (Jay) 393. — flüchtige Säuren (Carles) 817. — Imprägnieren in Flaschen mit Kohlens. (Ameye) 925*. — rot, aus Algier (Müller) 442.
Weinanalyse (Haas) 685.
Weinbereitung, Reinhefe (Behrens) 650. 921.
Weine, Brechen (Cazeneuve) 76; (Lagatu) 443. — von Cagliari (Brotzu) 991. — Gehalt an SO_2 (Kayser) 1121. — griechische, Zus. (Moreschini) 990. — Irrtümer bei d. Best. d. trockenen Extraktes (Gelm) 646. — künstl. hervorgerufene Nachgärungen (Wortmann) 506. — vom Odergebiet (Alexander-Katz) 557. — von Süditalien, Analyse (Bornträger u. Paris) 922. — süſse, Best. d. Glycerins (Fabris) 917; polarimetrische Unterss. (Bornträger) 646.
Weinglycerin, analytisches (Kayser) 229.
Weinsäure, Acidität (Degener) 936. — Best. (Briand) 919. — Gewinnung aus Weinhefe (Rasch) 655*. — Verh. zu Formaldehyd (Weber und Tollens) 1106.
Weinsäurediäthylester (Paternò u. Manuelli) 263.
Weinsäureester, Acetylderivv., kryoskop. Studien (Paternò u. Manuelli) 263.
Weinstatistik für Deutschland 816. — für 1895 (Moritz) 990.
Weinstein, Best. in Weinen (Jay) 393.
Weizen, Kohlehydrate (Jessen-Hansen) 863. — Züchtungsverss. (Liebscher und Seelhorst) 1190.
Weizenkleieextrakt (Frischmuth) 1033.
Wellsit (Pratt u. Foote) 55. 1117.
Werkkupfer, quantitative Analyse (Hampe) 222. 391. 811.
Wismut, Nachw. (Vanino) 910.
Wismutoxyjodidmethylgallol 977.
Wolfram, Atomgew. (Hardin) 612. — Zustand im Eisen (Carnot und Goutal) 538.
Wolframsäure, kolloidale, Nichtexistenz (Sabanejeff) 381. — Trennung v. Kiesels. (de Benneville) 222.
Wolfsbergit (Penfield u. Frenzel) 599.
Wolle, Reinigen (Maertens) 1088*. — Verh. gg. Chlormagnesium- u. Chloraluminiumlsgg. (Breinl u. Honoſsky) 507.
Wollfarbstoffe, echte, Darst. (Kalle & Co.) 510*.
Wollschwarz (Reverdin) 1122.
Wollschweiſs, Stickstoffgehalt (Lidoff) 445. 719.
Würze, Best. d. Trockenextraktes (Rüber) 718.
Würzen, Analyse (Frew) 148.

Wurstwaren, Konservierungsmethoden u. Färbung (Popp) 905. — Nachw. d. Färbung (Weller u. Riegel) 527.
Wyomingit (Cross) 804.

Xanthin, krystallisiertes (Horbaczewski) 343. — Synthese (Fischer) 1005.
Xanthinbasen, Best. im Harn (Flatow u. Reitzenstein) 145; (Arnstein) 814.
Xanthinstoffe aus Harnsäure (Sundwik) 776.
Xanthophansäure (Claisen) 786.
Xylenoxylacetal (Stoermer u. Schroeder) 357.
Xylenoxylacetaldehydhydrat (Stoermer u. Schroeder) 357.
Xylidin, Verh. zu d. Toluidinen (Bischoff) 1144.
Xylidine d. Handels, Gehaltsbest. (Vaubel) 231.
Xylidinzinkchlorid (Tombeck) 352.
Xylidobuttersäureäthylester (Bischoff) 1144.
Xylidophenylessigsäureäthylester (Bischoff) 1144.
Xylidopropionsäureäthylester (Bischoff) 1144.
Xylol, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 247. — Einführung v. Radikalen (Verley) 1171.
Xyloldiazoniumchlorid (Hantzsch) 103.
Xylose, Molekularvolum (Pionchon) 348.
Xylylessigsäure (Guerbet) 411.
Xylylessigsäureäthylester (Guerbet) 411.
Xylylessigsäuremethylester (Guerbet) 411.
Xylylhydroxylamin, Einw. von SO_2 (Bretschneider) 37.
Xylylmethylketon (Verley) 1171.

Yohimbeherinde (Thoms) 978.
Yohimbenin (Thoms) 978.
Yohimbin (Thoms) 978.

Zanaloïn (Léger) 524.
Zelle, osmotische Eigenschaften (Loew) 774.
Zentrifuge (Thomas) 926*.
Zeolithvorkommnisse in d. Tiroler Centralalpen (Habert) 376.
Zeugdruck, Anw. d. organ. Lösungsmittel (Gassmann) 651.
Ziegelpressen (Pollack) 1087*.
Ziegen, Milchergiebigkeit (Kohlschmidt) 1082.
Zimtaldehyd-Methylisoxazolon (Schiff und Betti) 200.
Zimtaldoxim (Comstock) 297.
Zimtalkohol (Henriques) 447.
Zimtsäurenitril (Gabriel u. Eschenbach) 30.
Zimtsäureester, Dielektrizitätskonstante u. Absorptionsindex (Drude) 248.
Zink, Best. in Bronzen (Hollard) 984; maſsanalytische (Ballard) 221; als Schwefelzink (Meunier) 72. — Einw. von in organ. Lösungsmitteln gelöster Salze (Zecchini) 99. — Fällung aus alkalischer Lsg. (Rawson) 822*. — Ferrocyanid (Stone u. Van Ingen; Miller u. Mathews) 538. — Geschwindigkeit der Auflsg. in verdünnten Säuren (Ball) 99. — Gewinnung (Schneider) 607*; aus zinkhaltigen Gasen (Biewend u. Aktienges. f. Zinkind.) 878*. — maſsanalyt. Best. in seinen Erzen (de Konieck und Prost) 1159; (Pellet) 1160. — qualitative Trennung (Cushmann) 434. — Trennung von Eisen (Brearley) 1159.
Zinkäthyl, Darst. (Lachman) 25.
Zinkamalgam, Darst. (Wolff) 879*.
Zinkgewinnung, elektrolytische (Hoepner) 155*.
Zinkoxyd, Darst. (Hampe u. Schnabel) 880*.
Zinksulfate, gemischte (Scott) 99.
Zinn, Best. in Bronzen (Hollard) 983; in Weiſsblech (Mastbaum) 224. — Trennung v. As u. Sb (Dancer) 224.
Zinnantimonlegierungen, mikrochem. Prüfung (Stead) 382.
Zinnarsenlegierungen, mikrochem. Prüfung (Stead) 382.
Zinnchlorürlösungen, Einw. v. Jod (Young u. Adams) 539.
Zinnlagerstätten v. Temescal (Fairbanks) 599.
Zinnober v. Réalmont (Lacroix) 56.
Zinnsäuren (Engel) 1138.
Zirkon, Doppelfluoride mit Li, Na u. Tl (Wells und Foote) 94. — Trennung v. Thorium (Delafontaine) 70.
Zucker, Best. von Bleispuren (Kassner) 1160; des diabetischen (Landolph) 1163; in diabetischen Harnen (Carpené) 645; durch Inversion (Koydl) 583; jodometrische (Romijn) 148. — Bestimmungsmethode, neue (Lehmann) 233. — diabetischer (Landolph) 499. — invertierter, elektive Fermentation (Bornträger) 991. — Nachw. in d. Pflanzenzelle (Bruckner und Jaensch) 915. — thermooptischer (Landolph) 499.
Zuckerarten, Best. (Bornträger) 646; durch Reduktion Fehling'scher Lsg. nach Kjehldahl (Woy) 986. — Einw. der Alkalien (de Bruyn u. van Ekenstein) 1105. 1173. 1174. — Verh. im menschl. Organismus nach subkutaner Injektion (Voit) 867. — Zers. unter dem Einfluſs von Säuren (Berthelot u. André) 22. — des Zuckerrohres (Prinsen) 188.
Zuckerbestimmung, Überführung d. Kupferoxyduls in d. Oxyd. (Farnsteiner) 435.
Zuckerbildung in Gerste u. Malz (Grüss) 363. 665. — im Tierkörper (Berthelot) 596.
Zuckerfabrikation, Ausschlieſsen der Nachproduktarbeit (Mallickh u. Henke) 1168*.

Zuckergehalt einiger tropischer Früchte (Geerligs) 771.
Zuckergruppe, Formaldehydderivv. der mehrwertigen Alkohole u. Säuren (Weber u. Tollens) 1106.
Zuckerhaltige Lsgg., Entzuckerung durch Bildg. v. Bleisaccharat (Wohl) 926*.
Zuckerkrystalle, Schleuder zu gesondertem Auffangen d. Abläufe (de Malander) 560*.
Zuckerlösungen, Inversion (Hoepke) 440.
Zuckerrüben, Entnahme v. Proben (Dehne) 927*.
Zuckerrübe, Zus. in verschiedenen Perioden (Bartoš) 74.
Zuckersaft, Entfärben durch Wasserstoffsuperoxyd (Ranson) 560*. — Reinigung mittels Elektrolyse (Bersch) 239.
Zuckerstoffe, Umw. in Öl bei den Oliven (Gerber) 1152.
Zündhölzchen, phosphorfreie (Schlesinger) 928*.
Zündschnur (Westphälisch - Anhaltische Sprengstoff-Aktienges.) 536*.
Zündschnüre, Herstellung (Westphälisch-Anhalt. Sprengstoff-Aktiengesellschaft) 1168*.
Zustandsgleichungen für d. Tension gesättigter Dämpfe (Bogajewsky) 165.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Elektrischer Ofen (Helbig) 1.
2. Schnellwage (v. Seelhorst) 2.
3. Quecksilberluftpumpe (Jaumann) 3.
4. Kühler (Ewell) 3.
5. Spritzflasche (Stuhl) 4.
6. Reinigung der Gase (Vandevelde) 4.
7. Elektrolyse von Gemischen (Schrader) 7.
8. und 9. Perforator (Morpurgo) 60.
10. Ureometer (Della Torre) 60.
11. und 12. Gasvolumetrische Best. der CO_2 in Eisen und Stahl (Donath und Ehrenhofer) 61.
13. Best. des S im Leuchtgas (Fischer) 63.
14—17. Best. v. Molekulargröfsen (Beckmann) 84.
18. Abänderungen am Beckmann'schen App. (Meyerhofer) 85.
19. und 20. Versuche mit Äther (Brandstätter) 91.
21. Kühl-(Kondensations-)App. (Bleier) 161.
22. App. zur industriellen Unters. d. Gase (Vignon) 162.
23. App. zur Dampfdestillation (Cormack) 162.
24. Bunsenbrenner (Marshall) 162.
25. Trockenschrank (Gantter) 163.
26—29. App. z. Erhitzen u. Bewegen von geschlossenen Glasröhren (Em. Fischer) 164. 165.
30. Quantitative Analyse mit Hilfe des Telephons (Erdmann) 215.
31—33. App. zur Gasunters. (F. Fischer) 216.
34—36. App. für Gasanalyse (Smith und Towers) 217.
38. Waschflasche (Walter) 321.
39. Gasentwickelungsapp. (Witzel) 321.
40. App. zur Absorption von NH_3 durch Wasser (Fiumi) 321.
41. Quantit. Trennung von As u. Sb (Piloti u. Stock) 387.
42. App. f. Löslichkeitsbest. in siedenden Fll. (Göckel) 401.
43. Densimeter Geifsler (Lefebvre) 402.
44. Quecksilberluftpumpe (Henriet) 402.
45. App. zur Überführung von Cu_2O in CuO bei Zuckerbest. (Farnsteiner) 435.
46 u. 47. Laboratoriumsturbine (Tryller) 457.
48. Siedepunktsapp. (Jones) 458.
49. Extraktionsapp. (Diepolder) 458.
50. Darst. des Thalliums durch Elektrolyse (Foerster) 468.
51 u. 52. Aktivierung des O (Engler u. Wild) 473.
53. Gipsblockkulturen (Schiönning) 501.
54. Durchdringung von heifsem Platin durch Gase (Randall) 611.
55. App. zur Best. des S in Eisen und Stahl (Meade) 635.
56. Spritzflasche (Meade) 635.
57. App. zur Best. von Milchfett (Arndt) 636.
58. App. zur CO_2-Best. (Kuntze) 637.
59. App. zur Best. der Dicarbonat-CO_2 (Lunge) 639.
60. Best. von Rufs in Schornsteingasen (Fritzsche) 641.
61. Wasserstrahlluftpumpe (Greiner und Friedrichs) 657.
62. Fettextraktor (Hall) 657.
63 u. 64. Waschflasche (Famulari) 658.
65. Pipette (Knudsen) 658.
66. Diffusion von Fettss. (Zaloziecki) 691.
67. Best. des NH_3, der salpetrigen S. und des Eisens im Wasser (König) 712.
68—70. Stativ für Bunsenbrenner (Steiger) 721.
71. Pipette (de Bruyn) 722.
72. Vorlage für Wasserdampfdestillationen von Ölen (Junghahn) 722.
73. App. z. gefahrlosen Abdampfen feuergefährlicher Fll. (von der Linde) 722.
74 und 75. Formalindesinfektionsapparat Chemische Fabrik auf Aktien) 723.
76. Volum. Unters. des technischen flüss. Ammoniaks (Urban) 807.
77. Analyse des Al (Sibbers) 809.
78—80. Fehlerquelle bei d. Kjeldahl'schen Best. des Stickstoffs (Sjollema) 874.
78. (dopp.) App. z. idustr. Unters. d. Gase (Vignon) 881.
79. (dopp.) Volumeter (Hodgkinson) 882.
80. (dopp.) Bürette (Sander) 882.
81 und 82. Darst. des Diamanten (Majorana) 887.
83. Wasserprober Securitas (Hundeshagen und Philip) 910.
84 u. 85. Best. der elektrolyt. Leitfähigkeit mittels kontinuierlicher Ströme (Stroud u. Henderson) 929. u. 930.
86. Perforator (Katz) 1041.

87. App. zur Best. des in W. gelösten O (Romyn) 1057.
88 und 89. Analyse des technischen Calciumcarbids (Lunge und Cedercreutz) 1059.
90. Best. d. Gasausbeute aus Calciumcarbid (Fuchs und Schiff) 1061.
91—93. Gasbereitung mit Leichtpetrolen (Bartolotti) 1089.
94 u. 95. Elektriscker Ofen (Sohon) 1090.
96. Viskosimeter für Zuckerfabriken (Dupont) 1091.
97. Automatischer Filtrierheber (Knorr) 1091.
98—100. Chlorcalciumröhren (Bleier) 1155.
101. Extraktionsapparat (Göckel) 1170.
102—104. App. zur Best. des Brennwertes von Gasen (Fischer) 1170.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
89 596	654	91 601	155	91 827	824	92 170	512
89 998	454	91 602	400	91 828	608	92 171	821
90 912	560	91 603	160	91 848	155	92 172	453
90 961	400	91 604	160	91 855	159	92 173	720
90 882	453	91 606	160	91 886	820	92 174	824
91 003	156	91 607	608	91 891	160	92 212	824
91 022	399	91 608	608	91 893	454	92 229	608
91 023	399	91 609	608	91 894	510	92 237	454
91 049	398	91 691	156	91 895	512	92 239	456
91 117	560	91 704	653	91 896	879	92 240	512
91 121	157	91 705	653	91 897	606	92 241	559
91 123	535	91 706	158	91 898	607	92 243	607
91 124	1085	91 707	399	91 899	399	92 244	822
91 125	536	91 708	157	91 900	400	92 245	558
91 132	399	91 709	605	91 902	536	92 246	558
91 137	399	91 710	605	91 903	607	92 248	560
91 140	560	91 712	157	91 904	560	92 252	824
91 143	535	91 713	820	91 906	453	92 259	456
91 146	155	91 714	156	91 970	399	92 276	399
91 148	536	91 715	453	91 980	608	92 307	925
91 169	400	91 716	605	91 982	454	92 308	964
91 174	558	91 717	398	92 005	160	92 309	509
91 176	398	91 718	157	92 006	512	92 310	456
91 204	155	91 719	160	92 007	454	92 311	510
91 231	398	91 720	159	92 008	607	92 312	922
91 235	535	91 721	159	92 009	455	92 327	606
91 238	398	91 723	608	92 010	455	92 328	823
91 262	398	91 724	559	92 011	455	92 360	688
91 282	400	91 725	534	92 012	455	92 361	511
91 284	535	91 727	558	92 013	452	92 362	535
91 285	155	91 730	156	92 014	511	92 364	653
91 290	398	91 731	536	92 015	510	92 365	879
91 294	398	91 732	156	92 016	511	92 367	821
91 315	159	91 733	453	92 017	559	92 418	509
91 316	535	91 735	453	92 018	653	92 420	510
91 317	156	91 743	608	92 021	608	92 421	559
91 318	398	91 760	559	92 024	453	92 424	607
91 339	156	91 790	454	92 027	824	92 438	823
91 372	157	91 805	559	92 029	653	92 453	824
91 373	536	91 806	559	92 079	559	92 466	454
91 396	455	91 808	560	92 081	923	92 467	821
91 501	559	91 809	512	92 082	455	92 468	821
91 502	400	91 811	158	92 083	820	92 469	510
91 508	160	91 812	158	92 084	456	99 470	687
91 511	536	91 813	158	92 085	923	92 471	687
91 513	155	91 814	606	92 086	534	92 472	687
91 514	452	91 815	820	92 087	560	92 473	654
91 515	606	91 816	511	92 102	399	92 474	878
91 516	536	91 817	159	92 140	452	92 533	653
91 518	560	91 818	510	92 141	879	92 534	925
91 524	154	91 819	158	92 142	512	92 535	654
91 535	453	91 823	535	92 161	824	92 536	654
91 596	653	91 825	512	92 168	821	92 537	654
91 600	158	91 826	536	92 169	456	92 538	688

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
92 541	924	92 813	928	93 228	928	93 699	1064
92 542	608	92 814	923	93 276	967	93 700	1128
92 560	606	92 815	923	93 278	927	93 701	1128
92 564	606	92 816	608	93 304	965	93 702	1126
92 571	608	92 817	923	93 305	1063	93 705	1086
92 585	720	92 838	878	93 306	822	93 706	1086
92 586	821	92 877	964	93 307	1068	93 740	824
92 587	654	92 878	822	93 308	880	93 741	1083
92 588	655	92 885	823	93 309	928	93 742	1083
92 590	655	92 915	923	93 310	966	93 743	1088
92 591	688	92 916	879	93 311	928	93 746	1086
92 592	720	92 919	926	93 312	967	93 748	1087
92 593	926	92 920	926	93 313	928	93 749	1168
92 594	926	92 921	926	93 314	1085	93 750	1064
92 612	606	92 922	927	93 315	880	93 780	1088
92 625	821	92 988	925	93 348	1168	93 792	1127
92 650	655	92 989	925	93 349	1085	93 795	1088
92 651	656	92 990	968	93 350	928	93 797	927
92 653	607	92 991	968	93 351	928	93 852	1166
92 654	688	92 992	968	93 352	878	93 853	1128
92 655	965	92 993	968	93 391	925	93 854	1127
92 656	922	92 994	879	93 393	1088	93 857	1087
92 657	922	92 995	968	93 394	924	93 938	1166
92 707	605	92 996	928	93 397	880	93 939	1064
92 708	688	92 997	966	93 399	1087	93 940	1087
92 709	607	92 998	966	93 427	823	93 941	1085
92 710	924	93 001	822	93 439	927	93 942	1064
92 711	822	93 002	924	93 443	967	93 944	1126
92 712	926	93 003	924	93 446	1127	93 945	1126
92 729	828	93 005	923	93 447	1084	93 948	1088
92 753	965	93 006	824	93 448	1084	93 949	1086
92 754	822	93 007	927	93 499	1127	93 952	1087
92 755	656	93 008	927	93 500	925	93 953	1127
92 756	656	93 009	928	93 505	1084	93 978	1084
92 757	656	93 042	1015	93 508	927	93 990	1127
92 758	607	93 043	823	93 538	1063	93 998	1126
92 759	607	93 106	964	93 539	1063	94 015	1128
92 760	879	93 107	964	93 540	967	94 017	1083
92 763	922	93 108	965	93 544	925	94 018	1166
92 789	656	93 109	1016	93 545	1167	94 019	1167
92 790	821	93 110	1016	93 587	1083	94 050	1085
92 792	925	93 111	1016	93 589	926	94 051	1168
92 793	821	93 112	1016	93 590	1083	94 052	1168
92 794	967	93 113	1016	93 591	1168	94 053	1087
92 795	687	93 114	822	93 592	1084	94 075	1167
92 796	687	93 119	924	93 593	1063	94 076	1167
92 798	928	93 149	1082	93 595	1128	94 077	1167
92 799	965	93 178	1086	93 596	1088	94 080	1165
92 800	966	93 187	1016	93 597	927	94 081	1165
92 801	688	93 188	1088	93 635	1087	94 082	1165
92 803	923	93 189	879	93 680	1084	94 086	1168
92 805	879	93 212	927	93 685	1083	94 098	1126
92 806	879	93 221	925	93 694	1063	94 099	1086
92 807	924	93 222	923	93 695	1064	94 114	1167
92 808	928	93 223	966	93 696	1088	94 292	1088
92 810	880	93 225	923	93 697	1083	95 054	1168
92 811	823	93 227	924	93 698	1064	95 541	964
92 812	880						

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1897, II.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	8	19	13	42	6	8	—	—	6	6	16	30	17	24	—	195
2	—	20	27	41	—	7	14	—	—	—	—	20	—	23	37	189
3	8	13	8	43	8	—	3	—	—	—	3	47	13	—	—	146
4	—	12	12	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	118
5	4	9	12	55	15	4	—	—	—	—	23	36	—	—	24	182
6	3	5	6	20	8	4	—	—	8	6	—	12	30	18	31	151
7	3	15	8	48	6	4	—	—	—	—	—	10	6	26	19	145
8	—	8	2	13	—	—	9	8	—	—	—	8	—	11	17	76
9	—	—	6	33	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	21	63
10	—	16	—	30	10	—	—	—	—	—	12	—	—	25	33	126
11	—	—	8	14	7	9	—	—	—	9	12	23	10	—	22	114
12	5	—	—	12	10	—	—	4	—	—	21	10	—	—	11	73
13	—	13	—	8	—	—	—	—	9	—	—	6	10	—	3	49
14	6	—	11	59	26	—	9	—	—	—	—	—	—	2	—	113
15	—	12	7	12	—	—	—	—	—	—	7	29	13	12	38	130
16	—	5	6	40	13	9	—	—	—	—	—	7	—	27	16	123
17	4	8	8	17	7	—	8	—	—	—	—	33	9	—	58	152
18	—	5	7	20	6	—	—	—	—	9	2	—	—	26	26	101
19	—	—	—	10	—	—	—	—	19	—	—	18	—	16	—	63
20	—	2	7	8	—	12	—	—	—	—	—	—	—	26	7	62
21	—	—	—	17	12	—	6	—	—	—	—	8	5	—	—	48
22	2	8	—	12	9	—	—	—	—	—	—	8	—	—	9	48
23	—	3	—	18	—	—	—	—	7	8	—	—	—	—	42	78
24	5	—	15	20	—	—	—	—	—	—	15	—	19	29	16	119
25	—	8	11	14	9	—	—	—	—	—	—	26	—	—	19	87
26	2	—	—	18	—	5	—	—	—	4	14	3	—	—	—	46
Sa.	50	181	174	718	152	62	49	12	49	42	125	334	135	265	449	2797

1897, I. und II.

I.	46	198	226	743	174	89	66	33	39	43	120	428	160	130	397	2892
II.	50	181	174	718	152	62	49	12	49	42	125	334	135	265	419	2797
Sa.	96	379	400	1461	326	151	115	45	88	85	245	762	295	345	816	5689

Statistik der Referate.

Nach Umfang in Kolumnen. 1897, I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
								K o l u m n e n								
1	1,1	7,2	15,8	37,8	7,2	2,9	—	—	—	—	2,7	6,0	0,7	—	—	5 Bog.
2	—	5,1	—	19,0	6,7	7,1	—	1,4	—	—	5,1	9,7	6,9	—	3	4 „
3	—	9,8	5,4	16,4	6,9	—	10,2	—	—	5,8	—	8,6	6,0	—	2,6	4½ „
4	1,8	1,8	3,4	21,6	4,0	—	—	—	—	—	7,6	13,5	—	—	2,1	3½ „
5	2,4	—	5,6	13,5	5,4	—	—	—	3,2	—	—	9,9	—	—	—	2½ „
6	1,3	3,4	—	7,4	—	7,3	—	—	—	—	—	12,4	6,4	—	1,7	2½ „
7	—	3,8	3,5	29,8	4,5	—	—	1,6	—	—	5,8	—	—	—	—	3 „
8	—	5,9	—	15,4	—	5,2	4,4	—	—	—	3,0	9,8	3,6	—	0,7	3 „
9	2,0	—	5,7	21,0	3,8	—	—	—	3,8	—	—	8,6	—	—	—	2½ „
10	—	4,7	—	7,7	3,7	4,0	—	—	—	7,4	2,8	7,6	—	—	2,4	2½ „
11	—	7,0	2,7	14,4	—	2,9	2,1	—	—	—	—	10,9	6,7	—	1,3	3 „
12	—	3,5	1,8	24,5	3,5	—	—	—	1,6	3,1	4,0	4,5	—	1,2	—	3 „
13	3,4	—	4,5	27,2	2,0	—	—	—	—	—	2,3	6,7	—	1,3	—	3 „
14	—	4,2	8,8	27,6	—	—	1,7	2,1	—	—	1,6	4,5	4,5	—	0,9	3½ „
15	—	11,4	—	26,3	—	2,7	—	—	—	—	—	7,8	4,9	1,0	1,8	3½ „
16	—	5,0	9, 4	21,3	4,9	—	—	—	—	—	—	2,7	8,0	1,2	3,5	3½ „
17	2,6	6,2	2,8	14,1	4,5	2,3	—	—	2,4	2,6	3,5	9,1	5,0	0,7	—	3½ „
18	—	—	4,6	28,7	6,3	—	—	3,4	—	—	—	12,6	—	—	0,5	3½ „
19	3,6	5,2	4,9	27,3	—	5,0	—	—	—	—	—	6,4	—	1,2	3,3	3½ „
20	2,4	—	—	17,1	3,6	—	4,6	—	—	—	—	—	2,4	—	1,8	2 „
21	—	—	6,0	17,0	—	—	—	1,0	—	—	4,1	10,1	1,6	—	—	2½ „
22	5,0	—	3,9	7,4	—	2,8	—	—	2,5	—	6,5	—	—	—	3,6	2 „
23	—	7,3	—	7,2	2,1	—	—	—	—	—	—	7,1	0,6	—	7,5	2 „
24	2,3	—	4,0	18,2	—	—	—	—	—	—	—	11,5	8,4	—	3,5	3 „
25	—	5,1	—	17,8	—	—	—	2,4	—	—	6,3	—	—	—	—	2 „
26	0,6	4,0	—	4,6	7,1	4,4	3,4	—	—	2,5	—	13,2	—	—	—	2½ „
Sa. Kol.	28,5	100,6	92,3	490,3	76,2	46,6	26,4	11,9	13,5	21,4	55,3	188,2	65,7	6,6	40,2	79 Bog.

Statistik der Referate

Nach Umfang in Kolumnen. 1897, II.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
	Kolumnen															
1	4,6	6,9	6,0	24,6	2,4	4,5	—	—	2,0	2,9	5,1	13,1	6,7	1,2	—	5 Bog.
2	—	11,8	9,4	32,2	—	4,6	5,2	—	—	—	—	9,4	—	1,2	6,2	5 „
3	4,7	7,6	4,0	30,0	2,2	—	1,0	—	—	—	4,5	20,3	5,7	—	—	5 „
4	—	9,8	5,3	64,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5 „
5	1,8	4,6	4,9	31,1	5,7	2,5	—	—	—	—	9,5	16,8	—	—	8,1	5 „
6	2,8	3,0	1,7	13,9	2,8	—	2,8	—	3,1	2,6	—	4,6	13,8	0,9	4,5	3½ „
7	2,2	8,3	4,4	27,1	2,0	1,9	—	—	—	—	—	8,2	1,9	1,4	3,6	3½ „
8	—	3,0	1,4	8,4	—	—	2,2	2,6	—	—	—	8,1	—	0,7	2,6	1½ „
9	—	—	3,0	17,0	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3	—	2,7	1½ „
10	—	6,8	—	26,2	4,8	—	—	—	—	—	5,4	—	—	1,2	3,6	3 „
11	—	—	3,6	6,4	2,2	2,5	—	—	—	3,9	7,0	13,6	4,7	—	4,1	3 „
12	2,3	—	—	6,4	5,0	—	—	2,4	—	—	9,7	4,0	—	—	2,2	2 „
13	—	5,8	—	13,6	—	—	—	—	2,2	—	1,8	4,6	3,5	—	0,5	2 „
14	2,5	—	4,5	43,1	10,4	—	3,3	—	—	—	—	—	—	0,2	—	4 „
15	—	5,1	6,9	4,7	—	—	—	—	—	—	4,8	10,4	3,9	0,5	4,2	2½ „
16	—	3,1	3,1	32,1	5,1	4,8	—	—	—	—	—	3,3	—	1,5	3,0	3½ „
17	2,6	2,7	3,5	12,6	2,7	—	4,2	—	—	—	—	10,7	2,8	—	6,2	3 „
18	—	2,6	3,7	18,5	4,2	—	—	—	—	4,2	0,8	—	—	1,2	4,8	2½ „
19	—	—	—	7,7	—	—	—	—	4,1	—	—	7,4	—	4,8	—	1½ „
20	—	2,3	5,1	9,3	—	4,8	—	—	—	—	—	—	—	1,2	1,1	1½ „
21	—	—	—	11,1	5,3	—	2,3	—	—	—	—	8,6	1,7	—	—	1½ „
22	0,9	4,3	—	7,8	3,5	—	—	—	—	—	—	5,2	—	—	2,3	1½ „
23	—	2,7	—	8,7	—	—	—	—	3,9	2,5	—	—	—	—	6,2	1½ „
24	3,8	—	6,2	12,0	—	—	—	—	—	—	6,1	—	7,7	1,4	2,8	2½ „
25	—	2,9	7,5	11,9	3,8	—	—	—	—	—	—	10,6	—	—	3,3	2½ „
26	2,1	—	—	16,7	—	2,1	—	—	—	2,0	7,5	1,6	—	—	—	2 „
Sa. Kol.	30,6	94,3	84,2	498,0	62,1	27,7	20,5	5,0	15,3	18,1	61,7	145,1	53,7	17,4	67,0	75 Bog.

1897, I. und II.

Sa.	28,5	100,6	92,3	490,3	76,2	46,6	26,4	11,9	13,5	21,4	55,3	188,2	65,7	6,6	40,2	79 Bog.
	30,6	94,3	84,2	498,0	62,1	27,7	20,5	5,0	15,3	18,1	61,7	145,1	53,7	17,4	67,0	75 „
Kol.	59,1	194,9	176,5	988,3	138,3	74,3	46,9	16,9	28,8	39,5	117,0	333,3	119,4	24,0	107,2	154 Bog.

Zeittafel

der Journale, aus denen in den Jahren

1887—1897

referiert worden ist.

Bandnumme

aller Journale, aus denen in den letzten zehn Jah
erschöpfe

Zahlreiche andere, der Chemie ferner stehende Journale,
Verzeichn

Titel der Journale	1887	1888	1889
American Chemical Journal	9	10	11
American Journal of science (SILLIMAN) . .	[3] 33 34	35 36	37 3
The Analyst	12	13	14
Annalen der Chemie (LIEBIG)	237—242	243—249	250—25
Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN)	30—32	33—35	36—3
Annales de Chimie et de Physique . . .	[6] 10—12	13—15	16—1
Annales de l'Institut Pasteur	1	2	3
Annali di Chimica e di Farmacologia . .	5 6	7 8	9 10
Apotheker-Zeitung	2	3	4
Archiv der Anatomie und Physiologie. Physiologische Abteilung (DU BOIS-RAYMOND) .	Jahrg. 1887	1888	1889 1 Suppl.
Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie	22 23	24	25
Archiv für die gesamte Physiologie (PFLÜGER)	40 41	42—44	44 45
Archiv für pathologische Anatomie (VIRCHOW)	107—110	111—114	115—11

hrgänge

nden des Centralblattes: C. 1887 bis 1896 II)
den ist.

lne Referate entnommen wurden, sind in diesem

	1891	1892	1893	1894	1995	1896
	13	14	15	16	17	18
	41 42	43 44	45 46	47 48	49 50	[4] 1 2
	16	17	18	19	20	21
	261—266	267—271	272—277	278—283	284—288	289—293
	42—44	45—47	48—50	51—53	54—56	57—59
	22—24	25—27	28—30	[7] 1—3	4—6	7—9
	5	6	7	8	9	10
	13 14	15 16	17 18	19 20	21 22	23 24
	6	7	8	9	10	11
	1891	1892 1 Suppl.	1893 1 Suppl.	1894	1895	1896
	28	29 30	31 32	33 34	35 36	37 38
8	48—50	51—53	53—55	56—58	59—61	62—65
22	123—126	127—130	131—134	135—138	139—142	143—146

Titel der Journale	1887	1888	1889
Archiv der Pharmazie	225	226	227
Archiv für Tierheilkunde	13	14	15
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles (Bruxelles)	21	22	23
Archives des sciences biologiques	—	—	—
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève)	[3] 17 18	19 20	21 22
Atti della Reale Accademia dei Lincei (Roma)	[4] 3 I u. II	4 I u. II	5 I u. II
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft	5	5 6	6 7
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft	20	21	22
Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	—	—	—
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	46	47	48
Berliner klinische Wochenschrift	24	25	26
BIEDERMANN's Centralblatt der Agrikulturchemie	16	17	18
Bollettino chimico-farmaceutico	26	27	28
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg	[4] 31	32	33
Bulletin de l'Academie royale de Belgique	[3] 13 14	15 16	17 18
Bulletin de la Société chimique de Paris	[2] 47 48	49 50	[3] 1 2
Bulletin de la Société française de Minéralogie	10	11	12
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse	57	58	59

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
228	229	230	231	232	233	234
16	17	18	19	20	21	22
24	25	26	27	28	29	30
—	—	1	2	3	3 4	4
23 24	25 26	27 28	29 30	31 32	33 34	[4] 1 2
I u. II	7 I u. II	[5] 1 u. III	2 I u. II	3 I u. II	4 I u. II	5 I u. II
7 8	8 9	9 10	10 11	11 12	12 13	13 14
23	24	25	26	27	28	29
—	1	2	3	4	5	6
49	50	51	52	53	54	55
27	28	29	30	31	32	33
19	20	21	22	23	24	25
29	30	31	32	33	34	35
33 34	34	35	36	[5] 1	2 3	4 5
19 20	21 22	23 24	25 26	27 28	29 30	31 32
3 4	5 6	7 8	9 10	11 12	13 14	15 16
13	14	15	16	17	18	19
60	61	62	63	64	65	66

Titel der Journale	1887	1888	1889
Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt.	—	—	—
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften	25	26	27
Centralblatt für Nahrungs- und Genufsmittel-Chemie sowie Hygiene	—	—	—
Centralblatt für Physiologie	1	2	3
Chemical News	55 56	57 58	59 60
Chemiker-Zeitung	11	12	13
Die Chemische Industrie	10	11	12
Chemische Revue der Fett- und Harz-Industrie	—	—	—
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris)	104 105	106 107	108 109
Deutsche Chemiker-Zeitung	2	3	4
Deutsche medizinische Wochenschrift	13	14	15
Deutsche Zucker-Industrie	12	13	14
DINGLER's Polytechnisches Journal	263—266	267—270	271—2[illegible]
Elektrochemische Zeitschrift	—	—	—
Färber-Zeitung	—	—	—
Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik	10	11	12
Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.	—	—	—
Gazetta chimica italiana	17	18	19

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
—	—	—	—	—	1	2
28	29	30	31	32	33	34
—	—	—	—	—	1	2
4	5	6	7	8	9	10
61 62	63 64	65 66	67 68	69 70	71 72	73 74
14	15	16	17	18	19	20
13	14	15	16	17	18	19
—	—	—	—	1	2	3
110 111	112 113	114 115	116 117	118 119	120 121	122 123
5	6	7	8	9	10	11
16	17	18	19	20	21	22
15	16	17	18	19	20	21
275—278	279—282	283—286	287—290	291—294	295—298	299—302
—	—	—	—	— 1	1 2	2 3
1	2	3	4	5	6	7
13	14	15	16	17	18	19
—	—	—	—	1	2	3
20	21	22	23	24	25	26

Titel der Journale	1887	1888	1889
Giornale di Farmacia di Chimica e di scienze affini	36	37	38
Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien)	37	38	39
Jahrbuch der Mineralogie (s. Neues Jahrb.)	1887 I u. II 5. Beilageband	1888 I u. II	1889 I u. II 6. Beilageband
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften	[N. F.] 15	15 16	16 17
Journal (The) of the American Chemical Society	9	10	11
Journal of the Chemical Society (London)	51 52	53 54	55 56
Journal of the Franklin Institute	123 124	125 126	127 128
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung	30	31	32
Journal für Landwirtschaft	35	36	37
Journal de Pharmacie et de Chimie	[5] 15 16	17 18	19 20
Journal für praktische Chemie	[N.F.] 35 36	37 38	39 40
Journal of the Society of Chemical Industry	6	7	8
Journal of Physical Chemistry	—	—	—
LIEBIG's Annalen	237—242	243—249	250—255
Landwirtschaftliche Jahrbücher	16	17	18
Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Die	34	35	36
Maandblad voor Natuurwetenschappen	13	14	15
Mathematische naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn	4	5	6
für:	Jan. 85—Juni 86	Juni 86 — Juni 87	Juni 87 — Juni 88

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
39	40	41	42	43	44	45
40	41	42	43	44	45	46
890 u.II	1891 I u. II 7. Beilageband	1892 I u. II	1893 I u.II 8. Beilageband	1894 I u. II 9. Beilage-	1895 I u. II band. 10. Bei-	1896 I u. II lageband.
17 18	18 19	19 20	20 21	21 22	22 23	23 24
12	13	13 14	14 15	15 16	17	18
57 58	59 60	61 62	63 64	65 66	67 68	69 70
129 130	131 132	133 134	135 136	137 138	139 140	141 142
33	34	35	36	37	38	39
38	39	40	41	42	43	44
21 22	23 24	25 26	27 28	29 30	[6] 1 2	3 4
41 42	43 44	45 46	47 48	49 50	51 52	53 54
9	10	11	12	13	14	15
—	—	—	—	—	—	1
256—260	261—266	267—271	272—277	278—283	284—288	289—293
19	20	21	22	23	24	25
37 38	38 39	40 41	41 42	43 44	45 46	46 47
16	17	18	19	20	21	22
7 uni 88 — Juni 89	8 Juni 89 — Oct. 90	9 Oct. 90 — Oct. 91	10 Oct. 91 — Oct. 92	11 Oct. 92 — Oct. 93	12 Oct. 93 — Oct. 94	13 Oct. 95

Titel der Journale	1887	1888	1889
Mathematische und naturwissenschaftliche Mitteilungen (Berlin)	1887	1888	1889
Milch-Zeitung	16	17	18
Mitteilungen aus den Königlichen technischen Versuchsanstalten zu Berlin	5	6	7
Monatshefte für Chemie	8	9	10
Moniteur scientifique	29 30 [4] 1 I u. II	31 32 2 I u. II	33 34 3 I u. II
Münchener medizinische Wochenschrift . .	34	35	36
Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen . . .	1887 I u. II	1888 I u. II	1889 I u. II
Naturwissenschaftliche Rundschau	2	3	4
Naturwissenschaftliche Wochenschrift . . .	1	2 3	3 4
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie	—	—	1
Neues Jahrbuch für Mineralogie	1887 I u. II 5. Beilageband	1888 I u. II	1889 I u. II 6. Beilageband
Neue Zeitschrift für Rüben-Zucker-Industrie	18 19	20 21	22 23
Österreich-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft	16	17	18
Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	35	36	37
Orosi, L'	10	11	12
Patentblatt	8	9	10
Pharmazeutische Centralhalle	28	29	30
Pharmaceutical Journal (and Transactions) .	46 [3] 17 18	47 18 19	48 19 20

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
19	20	21	22	23	24	25
8	9	10	11	12	13	14
11	12	13	14	15	16	17
35 36 4 I u. II	37 38 5 I u. II	39 40 6 I u. II	41 42 7 I u. II	43 44 8 I u. II	45 46 9 I u. II	47 48 10 I u. II
37	38	39	40	41	42	43
1890 I u. II	1891 I u. II	1892 I u. II	1893 I u. II	1894 I u. II	1895 I u. II	1896 I u. II
5	6	7	8	9	10	11
5	6	7	8	9	10	11
2	3	4	5	6	7	8
1890 I u. II	1891 I u. II 7. Beilageband	1892 I u. II	1893 I u. II 8. Beilageband	1894 I u. II 9. Beilage-	1895 I u. II band. 10. Bei-	1896 I u. II lageband
24 25	26 27	28 29	30 31	32 33	34 35	36 37
19	20	21	22	23	24	25
38	39	40	41	42	43	44
13	14	15	16	17	18	19
11	12	13	14	15	16	17
31	32	33	34	35	36	37
49 20 21	50 21 22	51 22 23	52 23 24	53 24 25	54 55 25 [4] 1	56 57 2 3

Titel der Journale	1887	1888	1889
Pharmazeutische Post	20	21	22
Pharmazeutische Zeitschrift für Russland	26	27	28
Pharmazeutische Zeitung (Berlin)	32	33	34
Philosophical Magazine	[5] 23 24	25 26	27 28
Photographisches Archiv	28	29	30
Proceedings of the Chemical Society (London)	—	4 No. 46—60	5 No. 61—75
Proceedings of the Royal Society (London)	41 42	43 44	45 46
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	6	7	8
Revue internationale des falsifications	—	1	2
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie	25	26	27
Stahl und Eisen	7	8	9
Le Stazioni sperimentale agrarie italiane	—	15	15 16 17
Therapeutische Monatshefte	1	2	3
Thonindustrie-Zeitung	11	12	13
Transactions of the Institute of Brewing (Journal of the federated Institutes of Brewing, seit 1895)	—	—	1
Tschermak's mineralogische und petrefaktische Mitteilungen	8	9	10
Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel	1 2	2 3	3 4
Wiener medizinische Wochenschrift	37	38	39

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
23	24	25	26	27	28	29
29	30	31	32	33	34	35
35	36	37	38	39	40	41
29 30	31 32	33 34	35 36	37 38	39 40	41 42
31	32	33	34	35	36	37
6 No. 76—90	7 No. 91—104	8 No. 105—117	9 No. 118—130	10 No. 131—144	11 No. 145—158	12 No. 159—172
6 47 48	48 49 50	50 51 52	52 53 54	55 56 57	57 58 59	59 60
9	9 10	10 11	11 12	12 13	13 14	14 15
3	4	5	6	7	8	9
28	29	30	31	32	33	34
10	11	12	13	14	15	16
7 18 19	19 20 21	21 22 23	23 24 25	25 26 27	27 28	29
4	5	6	7	8	9	10
14	15	16	17	18	19	20
2	3	4	5	6	1	2
11	12	13	—	—	14	15
4 5	5 6	6 7	7 8	8 9	9 10	10 11
40	41	42	43	44	45	46

Titel der Journale	1887	1888	1889
Wochenschrift für Brauerei	4	5	6
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins	25	26	27
Zeitschrift für analytische Chemie	26	27	28
Zeitschrift für angewandte Chemie	1887	1888	1889
Zeitschrift für anorganische Chemie	—	—	—
Zeitschrift für Biologie	23	24	25
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft	38 39	39 40	40 41
Zeitschrift für Elektrochemie	—	—	—
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen	10	11	12
Zeitschrift für Hygiene	2	3 4	5 6 7
Zeitschrift für Instrumentenkunde	7	8	9
Zeitschrift für Kohlensäure-Industrie	—	—	—
Zeitschrift für Krystallographie	12	13 14	15
Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde	1	2	3
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle-Leipzig)	59 60	60 61	61 62
Zeitschrift für physikalische Chemie	1	2	3 4
Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht	—	1	2
Zeitschrift für physiologische Chemie	11	12	13

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
7	8	9	10	11	12	13
28	29	30	31	32	33	34
29	30	31	32	33	34	35
1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
—	—	1 2	3 4 5	6 7	8 9 10	11 12 13
26	27	28	29	30 31	32	33
41 42	42 43	43 44	44 45	45 46	46 47	47 48
—	—	—	—	1	1 2	2 3
13	14	15	16	17	18	19
7 8 9	9 10 11	11 12 13	13 14 15	16 17 18	18 19 20	21 22 23
10	11	12	13	14	15	16
—	—	—	—	—	1	2
16 17	18 19	20	21	22 23	24	25 26
4	5	6	7	8	9	10
62 63	63 64	64 65	65 66	66 67	67 68	68 69
5 6	7 8	9 10	11 12	13 14 15	16 17 18	19 20 21
3	4	5	6	7	8	9
14	15	16 17	17 18	19	20 21	21 22

Titel der Journale	1887	1888	1889
Zeitschrift der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	19	20	21
Zeitschrift für Spiritus-Industrie	10	11	12
Zeitschrift des Vereins für Rüben-Zucker-Industrie	1887	1888	1889
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie	4	5	6
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen .	12	12 13	13 14

1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
22	23	24	25	26	27	28
13	14	15	16	17	18	19
1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
7	8	9	10	11	12	13
14 15	15 16	16 17	17 18	18 19	19 20	20 21

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre **1897** (C. **97.** I. u. II.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

American Chemical Journal	**18. 19.**
American Journal of science (SILLIMAN)	[4] **2. 3.**
Analyst, The	**21. 22.**
Annalen der Chemie (LIEBIG)	**293—297.**
Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN)	**59. 60.**
Annales de Chimie et de Physique	[7] **9—12.**
Annales de l'Institut Pasteur	**10. 11.**
Annali di Chimica e di Farmacologia	**24. 25.**
Apotheker-Zeitung	**11. 12.**
Archiv der Anatomie u. Physiologie (DU BOIS-REYMOND, HIS). Physiologische Abteilung	**1896. 1897.**
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie	**38. 39.**
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen u. der Tiere (PFLÜGER)	**65—68.**
Archiv für pathologische Anatomie (VIRCHOW)	**146—149.**
Archiv der Pharmazie	**234. 235.**
Archiv für Tierheilkunde	**22. 23.**
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles	**30.** [2] **1.**
Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg)	**4.**
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève)	[4] **2. 3. 4.**
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma)	[5] **5** II. **6** I. II.
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft	**14. 15.**
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft	**29. 30.**
Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin)	**7.**
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	**55. 56.**
Berliner klinische Wochenschrift	**34.**
BIEDERMANN's Centralblatt für Agrikulturchemie	**25. 26.**
Bollettino chimico farmaceutico	**36.**
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg	[5] **5.**
Bulletin de l'Academie royale de Belgique	[3] **33. 34.**
Bulletin de la Société chimique de Paris	[3] **15. 17.**
Bulletin de la Société française de Minéralogie	**20.**
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse	**67.**
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt.	**2. 3.**
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften	**34. 35.**
Centralblatt für Physiologie	**10. 11.**
Chemical News	**74. 75. 76.**
Chemiker-Zeitung	**20. 21.**
Chemische Industrie, Die	**20.**
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie	**3. 4.**
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris.)	**123. 124. 125.**

Deutsche Chemiker-Zeitung . . . 12.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . 23.
Deutsche Zucker-Industrie . . . . 22.
Dingler's Polytechnisches Journal . . . . 302—306.
Elektrochemische Zeitschrift . . 3. 4.
Färberzeitung. . . . . 8.
Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik . . 19. 20.
Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene . . . 3. 4.
Gazetta chimica italiana . . 26 II. 27 I. II.
Giornale di Farmacia di Chimica e di scienze affine . . . . 46.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . . 24.
Journal of the American Chemical Society . . . . 18. 19.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . . . 69. 71.
Journal of the Franklin Institute . . . . 143.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. . . 39. 40.
Journal für Landwirtschaft . . 44. 45.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . [6] 4. 5. 6.
Journal für praktische Chemie . . . . 54. 55. 56.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . . 15. 16.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . 1.
Liebig's Annalen . . . . 293—297.
Landwirtschaftliche Jahrbücher . . . . 25. 26.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die . . . 48. 49.
Maandlblad voor Natuurwetenschappen . . . . 21.
Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn . . . . 13.
Mathematische und naturwissenschaftliche Mitteilungen (Berlin) . . . . 1896. 1897.
Milch-Zeitung . . . . 26.
Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin) . . . . . . 14. 15.
Monatshefte für Chemie . . . . 17. 18.
Moniteur scientifique . . . [4] 10. 11.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . 44.
Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen . . 1897.
NaturwissenschaftlicheRundschau . . . . 11. 12.
Naturwissenschaftliche Wochenschrift . . . . 11. 12.
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie . . . . 8. 9.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . . 1896. 1897.
Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie . . . . 37. 38. 39.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft. . . . . 25. 26.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . . . 44. 45.
Orosi, L' . . . . 19. 20.
Patentblatt . . . . 17. 18.
Pharmazeutische Centralhalle . . . . 37. 38.
Pharmaceutical Journal . . 57. 58. 59.
oder . . . . [4] 3. 4. 5.
Pharmazeutische Post. . . . 29. 30.
Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland . . . . 35. 36.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . 41. 42.
Philosophical Magazine . . [5] 42. 43. 44.
Photographisches Archiv. . . . 37. 38.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . Nr. 173 bis 182.
Proceedings of the Royal Society (London) . . . . 59. 60. 61.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . . 15. 16.

Revue internationale des falsifications . . . . 9. 10.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie u. Pharmacie . . . . 34. 35.
Stahl und Eisen . . . . 16. 17.
Stazioni (Le) sperimentale agrarie italiane . . . . . 29. 30.
Therapeutische Monatshefte . . . . 11.
Thonindustrie-Zeitung . . . . 21.
TSCHERMAK's mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . 16. 17.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien) . . . . 1897.
Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel . . . . 11. 12.
Wiener medizinische Wochenschrift . . . . 47.
Wochenschrift für Brauerei . . . 13. 14.
Zeitschrift des allgemeinen österreichisch. Apotheker-Vereins . . . . 34. 35.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . 35. 36.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . 1896. 1897.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . 13. 14. 15.
Zeitschrift für Biologie . . . . 33. 35*.
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft . . . . 48. 49.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 3. 4.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . 19. 20.
Zeitschrift für Hygiene . . 23. 24. 25.
Zeitschrift für Instrumentenkunde . . . . 16. 17.
Zeitschrift für Kohlensäure-Industrie . . . . 3.
Zeitschrift für Krystallographie . . . . 27. 28.
Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene u. Warenkunde 10. 11
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle; Leipzig) 69
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . 3.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . 21. 22. 23.
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht . . 9. 10.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . 22. 23.
Zeitschrift der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft . . . . 29.
Zeitschrift für Spiritus-Industrie . . . . 19. 20.
Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie . . 1896. 1897.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie . . . . . 13. 14.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . 21.

*) Band 34 erscheint später.

Zusammen 123 Zeitschriften in deutscher, französischer, italienischer, englischer, holländischer und russischer Sprache.

Druckfehlerberichtigung.

1897. I. Seite 74 Z. 19 v. statt Acetonöl lies: Acetonölen.
„ 989 Z. 34 v. o. statt „mit der MERLING'schen Formel" lies: „mit dem Grundprinzip der MERLING'schen Formel".
„ 1204 Z. 6 (der Textschrift) v. u. statt: Ätzkali lies: Ätznatron.
„ 1205 Z. 2 v. o. statt „KOH durch NaOH" lies: „Fluoresceïnchlorid durch Fluoresceïn".
„ 1205 Z. 5 (der Textschrift) v. o. statt „Kalischmelze" lies: „Natronschmelze".
„ 1271 Sp. 1 Z. 6—8 v. o. Busch (M.) und Ridder (H.) etc. zu schalten nach Z. 38 v. o.: Busch (M.) u. Rast (A.).
„ 1287 Sp. 1 Z. 9 v. o.: statt ulisch lies: Kulisch.
„ 1289 Sp. 2 vor Z. 4 v. u. schalte ein: Mabery (Ch. F.) und Kittelberger (A. S.), Amerikan. Petroleum 1188.
„ 1378 Sp. 2 statt 99510 lies: 90510.

1897. II. Seite 166 v. o. statt: $p = e \frac{at - b}{t + c}$ lies: $e^{\frac{at - b}{t + c}}$.
„ 262 Z. 3 v. u. statt Milchsäureanhydrid lies: Maleïnsäureanhydrid.
„ 262 Z. 2 v. u. statt: Maleïnsäure lies: der Maleïnsäure.
„ 275 Z. 12 v. o. statt ROGON lies: ROGOW.
„ 275 Z. 11 v. u. streiche: komplexen.
„ 275 Z. 9 v. u. statt: gleichen Teilen etc. lies: 16 g Eugenol u. 10 g Phtalylchlorid (entspr. 2 : 1 Mol.).
„ 333 Z. 10 v. u. statt: 20,57 lies: 10,28.
„ 336 Z. 18 v. o. Die rechte Seite der Gleichung mufs heifsen: $(HO.SO_2.O.C_{17}H_{32}CO_2)(HO.C_{17}H_{32}.CO_2)C_6H_5.OH$.
„ 345 Z. 3 v. u. statt: M_D lies H_D.
„ 417 Z. 22—23 v. o. statt: Methan-1,2,8-triol lies: Menthan-1,2,8-triol.
„ 417 Z. 26 v. o. statt Δ^1Menthen-8-diol lies: Δ^1Menthen-8-ol.
„ 417 Z. 7 v. u. statt Δ' lies: Δ^1.
„ 417 Z. 6 v. u. statt C_1 lies: C_6.
„ 417 Z. 2. v. u. statt: Menthan lies: Menthen.
„ 417 Z. 1 v. u. statt bitertiären lies: tertiär-sekundären.
„ 418: In den beiden obersten Formeln in dem Komplex:

statt: $\overset{}{—C—CH}$ (CH_3 an C) lies: $—C{=}CH$ (CH_3 an C).

In der Formel III. (Terpin) ist bei —COH— ein „CH_3" hinzuzufügen, also: $—C(CH_3)OH$.

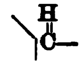
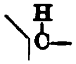
In der Formel VI. (Sobrerol) in dem Komplex:

statt: $—CH_2$ / $=CH$ lies: $—CH_2$ / $=CH$.

„ 419: In der Formel oben rechts statt $—CH_2$ lies: $—CH$

In der zweiten Formel oben links statt $(CH_3)—C—O\diagdown$ lies: $(CH_3)_2C—O\diagdown$.

Z. 8 v. o. des Textabschnittes statt „C^1, nicht bei C^8" lies: „C^8, nicht bei C^1".

Seite 458 Z. 11 v. u. statt 46 lies: 48.
„ 532 Z. 4 v. u. statt Kubikzentimeter lies: Kubikmeter.
„ 659 Z. 6 v. u. streiche von: < bis 35″.
„ 744 Z. 20 v. u. statt „erwies sich als Additionsprod. von $C_{16}H_{14}O$, zeigte“ lies: „giebt beim Erhitzen eine *Verbindung* $C_{16}H_{14}O$; letztere zeigt“.
„ 770 Z. 7 v. o. statt Carbonylgruppe lies: Carboxylgruppe.
„ 770 Z. 8 v. o. streiche „zweites“.
„ 770 in der Formel II statt  lies: .
„ 775 Z. 6 v. u. statt keine lies: eine.
„ 918 Z. 5 v. o. statt N. J. Garfield lies: Cl. Kleber.